



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FILIPPE AUGUSTO DE JESUS

**OTIMIZAÇÃO DA ESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE MATERIAIS HÍBRIDOS Eu^{3+} :SILOXANO-
POLIMETACRILATO A SEREM APLICADOS EM FOTÔNICA**

***ENHANCEMENT OF THE STRUCTURE AND LUMINESCENT
PROPERTIES OF Eu^{3+} :SILOXANE-POLYMETHACRYLATE HYBRID
MATERIALS TO BE APPLIED IN PHOTONICS***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FILIPPE AUGUSTO DE JESUS

OTIMIZAÇÃO DA ESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE MATERIAIS HÍBRIDOS Eu^{3+} :SILOXANO-
POLIMETACRILATO A SEREM APLICADOS EM FOTÔNICA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Coorientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

ENHANCEMENT OF THE STRUCTURE AND LUMINESCENT
PROPERTIES OF Eu^{3+} :SILOXANE-POLYMETHACRYLATE HYBRID
MATERIALS TO BE APPLIED IN PHOTONICS

Doctorate thesis presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

J58o Jesus, Filipe Augusto de
Otimização da estrutura e das propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} : siloxano-polimetacrilato a serem aplicados em fotônica / Filipe Augusto de Jesus ; orientador Victor Hugo Vitorino Sarmento - São Cristóvão, 2019.
180 f. : il.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Materiais. 3. Polímeros. 4. Siloxanos. 5. Luminescência. 6. Íons. I. Sarmento, Victor Hugo Vitorino orient.
II. Título.

CDU 544.528.2:773



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de FILIPE AUGUSTO DE JESUS apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 30/08/2019.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof.ª Dr.ª Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valerio
Departamento de Física - UFS

Prof. Dr. Severino Alves Junior
Departamento de Química Fundamental - UFPE

RESUMO

Nesta tese, analisou-se as influências de parâmetros experimentais sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato, os quais foram sintetizados pela combinação do processo sol-gel com a polimerização radicalar e dopados com cloreto de európio(III) hexaidratado. A composição da fase orgânica, a quantidade de dopante no híbrido, o conteúdo polimérico e a proporção da fase inorgânica foram ajustados e, como resultado, obteve-se uma evolução significativa da luminescência dos híbridos. Na primeira etapa do trabalho, a amostra com poli(metacrilato de metila) na fase orgânica demonstrou ser mais adequada à emissão dos íons Eu^{3+} , tendo em vista a menor interação do dopante com grupos supressores de luminescência, a maior taxa de emissão radiativa e a eficiência quântica mais elevada. A análise da coordenação do Eu^{3+} nos híbridos demonstrou a ocupação preferencial de sítios em que há interações com carbonilas das cadeias poliméricas, entretanto, há formação de *clusters* de európio(III) quando a capacidade de coordenação da matriz híbrida é superada. Esses *clusters* são deletérios aos processos luminescentes porque favorecem a transferência de energia íon–íon por mecanismos não-radiativos, o que resultou em reduções nos tempos de vida, na taxa de emissão radiativa e na eficiência quântica da emissão do Eu^{3+} . Por sua vez, o aumento na proporção polímero/sílica promoveu a dispersão mais eficiente dos íons dopante nas matrizes e modificou o ambiente químico pelo maior número de grupos carbonílicos na esfera de coordenação do Eu^{3+} nos híbridos com maiores conteúdos poliméricos. Essas alterações modificaram os perfis das curvas de decaimento de emissão, aumentaram a taxa de emissão radiativa e elevaram a eficiência quântica dos híbridos com maiores quantidades de polímero. Na última etapa deste trabalho, os resultados indicaram que o crescimento moderado da proporção de estruturas inorgânicas na composição das amostras não é deletério aos processos de emissão, o que ocorre apenas quando o parâmetro em questão é muito elevado. Em suma, a estrutura e as propriedades de emissão de híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato foram otimizadas a partir do ajuste de parâmetros experimentais, tendo alcançado um aumento na eficiência quântica de 9,7 % no híbrido PHEMA para 35,2 % no TEOS0.

Palavras-chave: materiais híbridos, siloxano–polimetacrilato, luminescência, íons Eu^{3+} , otimização de parâmetros experimentais.

ABSTRACT

In this thesis, the influences of experimental parameters on the structure and the luminescent properties of Eu^{3+} :siloxane-polymethacrylate hybrid materials were analyzed. These materials were synthesized by combination of sol-gel process with radical polymerization and doped with hexahydrated europium(III) chloride. The organic phase composition, the dopant amount in the hybrid, the polymeric content and the inorganic phase proportion were tuned and, as result, a significant enhancement of the luminescence of the hybrid was achieved. In the first step of the work, the sample with poly(methyl methacrylate) in the organic phase was more suitable for Eu^{3+} emission, owing to: the lower interaction of the dopant ions with luminescence quenching groups, the larger radiative emission rate and the higher quantum efficiency. The analysis of Eu^{3+} coordination in the hybrids demonstrated the preferential occupation of sites in which there are interactions with carbonyls of polymeric chains, however, europium(III) clusters are formed when the host coordination ability is overcome. These clusters are deleterious to luminescent processes because they favor the ion-ion energy transfer by non-radiative mechanisms, which resulted in decreases of lifetimes, radiative emission rates and quantum efficiencies of Eu^{3+} emission. In turn, the increase in the polymer/silica proportion promoted the more efficient dispersion of Eu^{3+} ions in the hosts and modified the chemical environment by the presence of more carbonyl groups at Eu^{3+} coordination sphere in hybrids with higher polymeric contents. These changes modified the profiles of emission decay curves, raised the radiative emission rate and increased the quantum efficiency of the hybrids with higher polymer content. In the last step of this work, the results indicated that the moderate proportion of inorganic structures in the composition of the samples is not deleterious to the emission processes, which occurs only when this parameter is very high. In short, the structure and the emission properties of Eu^{3+} :siloxane-polymethacrylate hybrids were optimized by tuning the experimental parameters, achieving a huge quantum efficiency increase from 9,7 % in PHEMA hybrid to 35,2 % in TEOS0.

Keywords: hybrid materials, siloxane-polymethacrylate, luminescence, Eu^{3+} ions, optimization of experimental parameters.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	12
1.1 – Materiais Híbridos Orgânico–Inorgânicos.....	13
1.1.1 – Materiais Híbridos siloxano–polímero.....	13
1.1.2 – Materiais Híbridos siloxano–polimetacrilato.....	15
1.2 – Luminescência de materiais dopados com íons Eu^{3+}.....	16
1.2.1 – Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos dopados com íons Eu^{3+}	18
1.2.2 – Materiais Híbridos siloxano–polimetacrilato dopados com íons Eu^{3+}	19
1.3 – Influências exercidas por parâmetros experimentais sobre as propriedades luminescentes de materiais híbridos.....	22
1.3.1 – Composição do material híbrido.....	22
1.3.1.1 – <i>Natureza do polímero que compõe a fase orgânica.....</i>	22
1.3.1.2 – <i>Quantidade do polímero que compõe a fase orgânica.....</i>	24
1.3.1.3 – <i>Quantidade de Dopante no Material.....</i>	24
1.3.2 – Metodologia da Síntese.....	25
1.4 – Aplicações fotônicas de materiais híbridos luminescentes.....	27
2 – OBJETIVOS.....	31
2.1 – Objetivo Geral.....	31
2.2 – Objetivos Específicos.....	31
3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1 – Síntese das Amostras.....	32
3.1.1 – Reagentes e Solventes.....	32

3.1.2 – Preparo e padronização de solução etanólica de Cloreto de Európio Hexaidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	33
3.1.3 – Síntese das amostras de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato.....	33
3.1.3.1 – Amostras para análise da influência da composição da fase orgânica.....	34
3.1.3.2 – Amostras para elucidar o sítio de coordenação preferencial dos íons Eu^{3+} e os efeitos da incorporação do dopante na matriz ...	35
3.1.3.3 – Amostras para análise da influência do conteúdo polimérico.....	36
3.1.3.4 – Amostras para análise da influência do conteúdo inorgânico	36
3.2 – Caracterização das Amostras.....	37
3.2.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.2.2 – Termogravimetria (TG).....	37
3.2.3 – Difractometria de Raios X (DRX).....	38
3.2.4 – Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)	38
3.2.5 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Silício (RMN ^{29}Si).....	38
3.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.2.7 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis)...	39
3.2.8 – Espectroscopia de Fotoluminescência (EF).....	39
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 – Influência da composição da fase orgânica sobre a estrutura e a luminescência de materiais híbridos Eu^{3+}:siloxano–polimetacrilato	42
4.1.1 – Caracterização Estrutural.....	42
4.1.2 – Fotoluminescência.....	56
4.2 – Elucidação do sítio de coordenação preferencial dos íons Eu^{3+} e dos efeitos da incorporação do dopante na matriz.....	68

4.2.1 – Caracterização Estrutural.....	68
4.2.2 – Fotoluminescência.....	82
4.3 – Influência do conteúdo polimérico sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de híbridos Eu^{3+}:siloxano–PMMA.....	95
4.3.1 – Caracterização Estrutural.....	95
4.3.2 – Fotoluminescência.....	108
4.4 – Influência da composição e do conteúdo inorgânico sobre a estrutura e a luminescência de híbridos Eu^{3+}:siloxano–PMMA.....	115
4.4.1 – Caracterização Estrutural.....	116
4.4.2 – Fotoluminescência.....	126
5 – CONCLUSÕES.....	134
6 – PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	136
7 – ATIVIDADES CIENTÍFICAS DO DOUTORANDO.....	137
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139
APÊNDICE A: Dados Suplementares	156
APÊNDICE B: Cálculo de parâmetros espectroscópicos a partir de espectros de emissão e de curvas de decaiment do estado $^5\text{D}_0$.....	179

Este trabalho é dedicado à memória de Alice Maria de Jesus, minha avó. Fonte de inspiração para todos que com ela conviveram, esta grande mulher dedicou parte de sua vida a cuidar de mim e a me manter interessado pelo conhecimento. JAMAIS SERÁ ESQUECIDA!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela ajuda nos momentos de maior dificuldade e por me dar forças para encarar os desafios da vida.

À Nossa Senhora, por ser fonte de amparo e esperança nos momentos em que as dificuldades estiveram prestes a me vencer.

À minha esposa, Maria Camila, pela compreensão nos momentos em que o estresse da vida acadêmica conciliada ao trabalho como professor se fez mais forte, pelo auxílio no cotidiano, pelo incentivo nos momentos de desânimo e pela presença em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Victor Hugo, por todas as oportunidades que me concedeu, pelo suporte constante e, sobretudo, pela confiança depositada no meu trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Maurício Caiut, pelas discussões de resultados, análises de trabalhos e compreensão no momento de redirecionamento do projeto.

Ao Prof. Dr. Mário Ernesto e seu aluno Dr. Giordano Frederico pela colaboração, disponibilidade de sua infraestrutura e pelas discussões sempre produtivas.

Ao Prof. Dr. Severino Alver Júnior e seus alunos Dr. Leonis Lourenço e Me. Cícero Inácio pela obtenção de resultados de fotoluminescência e pela disponibilidade em colaborar.

À minha família, pelo suporte e pelo incentivo na busca pelo conhecimento.

Aos alunos que co-orientei, Barbara e Cássio, que contribuíram para a síntese e caracterização de amostras, além de humanizarem e descontraírem o trabalho.

A todos que fazem o LPMH, sobretudo minha amiga Joseane, pelos momentos de convivência e de discussões que ajudaram nos direcionamentos do trabalho.

Ao PPGQ pelos esforços devotados à oferta de um bom curso de doutorado no estado.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida durante parte do doutorado.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

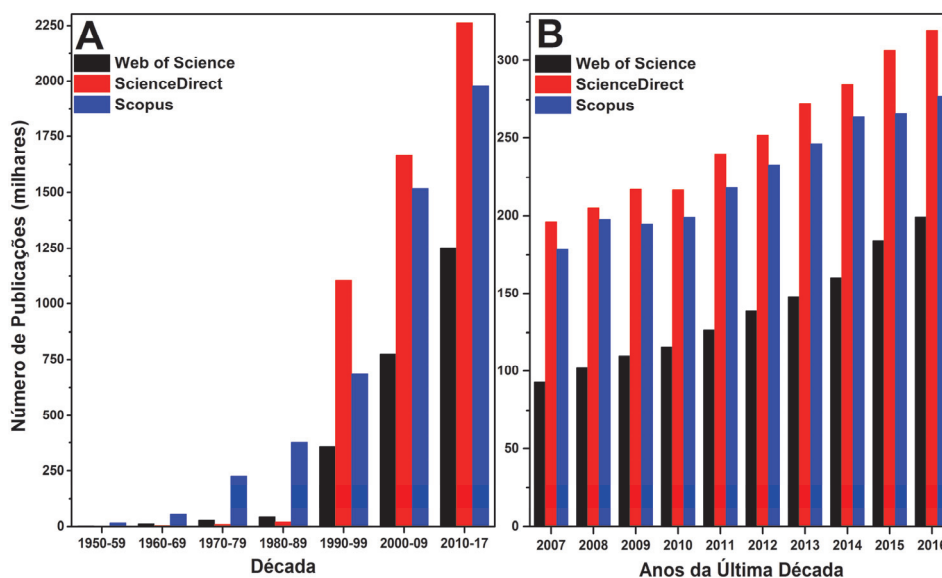
ORMOSIL	Silicatos Modificados Organicamente
Ureasil	<i>“urea silicates”</i>
Uretanosil	<i>“urethane silicates”</i>
Amidosil	<i>“amido silicates”</i>
POE	polioxietileno
POP	polioxipropileno
TEOS	Tetraetilortosilicato
MPTS	3–metacriloxipropiltrimetoxisilano
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PHEMA	poli(2-hidroxietilmetacrilato de metila)
BPO	Peróxido de Benzoíla
TT	Tratamento Térmico
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
RMN ²⁹Si	Ressonância Magnética Nuclear do Silício (²⁹ Si)
TG	Termogravimetria
SAXS	Espalhamento de Raios X a baixo ângulo
DRX	Difratometria de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EF	Espectroscopia de Fotoluminescência
DTG	1ª Derivada da Curva Termogravimétrica
$S_{C=O}/S_{C=C}$	Razão entre as áreas sob as bandas de absorção no FTIR referentes a ligações C=O e C=C

$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura de Maior Taxa de Decomposição de um Evento Térmico
$\%M_d$	Percentual de Massa Decomposta em um Evento Térmico
$\%M_{800C}$	Percentual de Massa Decomposta na Isoterma � 800 �C
$T_{0,1}$	Temperatura em que 10 % da massa da amostra foi decomposta
$T_{0,5}$	Temperatura em que 50 % da massa da amostra foi decomposta
q	Vetor de Espalhamento
$LMCT$	Banda de Transferência de Carga do Ligante para o Metal
$FWHM$	Largura � meia altura
S_{02}/S_{01}	Razão entre as áreas sob as bandas referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ presentes nos espectros de emissão
A_{rad}	Taxa de Emissão Radiativa do estado emissor 5D_0
A_{nrad}	Taxa de Emissão Não–Radiativa do estado emissor 5D_0
τ_{rad}	Tempo de Meia Vida Radiativo do estado emissor 5D_0
τ_{exp}	Tempo de Meia Vida Experimental do estado emissor 5D_0
q_{ef}	Eficiência quântica do estado emissor 5D_0
n_{OH}	Número de grupos hidroxila coordenados aos íons Eu^{3+}
n_{H_2O}	Número de moléculas de água coordenadas aos íons Eu^{3+}
Ω_2 e Ω_4	Parâmetros de Intensidade de Judd–Ofelt

1 – INTRODUÇÃO

Pesquisas sobre estrutura, propriedades e aplicações de materiais têm atraído cientistas de todo o mundo, levando este campo do conhecimento a uma ampla expansão nas últimas décadas. Isto pode ser comprovado por dados disponíveis em algumas das principais bases de dados bibliográficos, como a ScienceDirect (Elsevier), a Scopus (Elsevier) e a Web of Science (Thomson Reuters). Ao utilizar o termo “*materials*” como palavra-chave da pesquisa, nota-se uma grande elevação no quantitativo de publicações científicas ao longo do tempo, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Número de publicações científicas com a palavra-chave “*materials*” nas bases bibliográficas Web of Science, ScienceDirect e Scopus nas últimas décadas (A) e no período 2007–2016 (B).



Fonte: Autoria Própria (2018)

Tamanho crescimento promoveu o desenvolvimento de materiais com estruturas controláveis, alta especificidade de propriedades e multifuncionalidade [1]. Entre estes, são destacáveis os híbridos orgânico-inorgânicos que podem demonstrar propriedades derivadas de efeitos sinérgicos oriundos da interação interfásica. O primeiro trabalho em uma das 3 bases de dados supracitadas que utiliza o termo “*organic-inorganic hybrid*” é um resumo apresentado em 1984 [2], no qual Robert W. Lenz introduziu esse conceito de material que até então era classificado junto aos polímeros convencionais. A partir deste trabalho, os híbridos orgânico-inorgânicos se consolidaram na literatura científica e alcançaram aplicações em diversos campos do conhecimento [1].

1.1 – Materiais Híbridos Orgânico–Inorgânicos

Há diversos tipos de híbridos orgânico–inorgânicos, fato decorrente da vasta possibilidade de combinações de fases (polímeros, copolímeros, fibras orgânicas, nanopartículas, redes, óxidos), em diferentes estruturas, com morfologias distintas e exibindo propriedades diversas. Esses fatores dificultam a definição exata do conceito em questão, porém, Kickelbick [1] afirma que os materiais híbridos são constituídos pela mistura a nível molecular de fases orgânica e inorgânica. Por sua grande amplitude, essa definição engloba desde polímeros de coordenação com alto grau de cristalinidade [3,4] a materiais completamente amorfos, como alguns preparados a partir do processo sol–gel [5,6].

As propriedades demonstradas pelos materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser características de ambas as fases, porém, além disso, podem ser oriundas de efeitos sinérgicos decorrentes da interação entre elas [7–9]. Um exemplo marcante desse efeito é o apresentado por Shu e colaboradores [9], que desenvolveram um sensor de sulfeto de hidrogênio (H_2S) cuja ultrasensibilidade só pôde ser alcançada por meio da combinação de componentes orgânicos (polímero polipirrol) e inorgânicos (SnO_2 e íons Cu^{2+}).

Além de demonstrar diversas propriedades, os materiais híbridos têm como característica a possibilidade de serem sintetizados em formas muito diferentes, como sistemas “*core-shell*” [10–12], filmes finos [13–15], monolitos [16–18] e sistemas lamelares [19–21]. Isso confere grande versatilidade aos materiais híbridos e amplia suas possibilidades de aplicações. Em meio ao vasto “universo” desses materiais, o presente trabalho ater-se-á àqueles constituídos por estruturas derivadas da sílica (fase inorgânica) e cadeias poliméricas (fase orgânica), os quais serão designados híbridos siloxano-polímero.

1.1.1 – Materiais Híbridos Siloxano–Polímero

Em virtude de suas características (transparência, baixa reatividade em certas condições, dureza, resistência mecânica e altos pontos de fusão e ebulição), a sílica e estruturas correlatas (silicatos, siloxanos, etc) são as principais constituintes das fases inorgânicas de materiais híbridos [22]. Para as condições de reação do processo sol–gel, que é comumente empregado no preparo de materiais híbridos, os alcóxidos de silício são os mais utilizados devido a menor reatividade em relação aos alcóxidos

de metais de transição. Isto leva a um maior controle químico das etapas de hidrólise e condensação, o que possibilita a obtenção de materiais com as características / propriedades almejadas [23].

Entre os vários trabalhos a respeito de híbridos siloxano–polímero, destacam-se aqueles que estudam materiais das classes *ureasil* [24,25], *uretanosil* [26,27] e *amidosil* [28,29]. Os estudos citados analisam esses híbridos com o objetivo de compreender as relações entre as condições de síntese, as estruturas formadas e suas propriedades.

Os híbridos conhecidos como *ureasils* (“*urea silicates*”) são compostos por redes inorgânicas de sílica às quais cadeias de poliéteres estão covalentemente ligadas por grupos ureia $[-NH-(C=O)-NH-]$. Estes materiais são estudados na literatura para diversos fins, como a formação de filmes finos biocompatíveis [24] e a fabricação de guias de onda fotoativos para concentradores solares luminescentes [25].

Os híbridos da classe dos *uretanosils* (“*urethane silicates*”) são formados por estruturas derivadas da sílica interligadas por cadeias poliméricas compostas em suas extremidades por grupos uretano $[-NH-(C=O)-O-]$. Assim como os *ureasils*, esses materiais apresentam caráter multifuncional, o que é atestado pelos estudos de Aguiar e colaboradores [26] e Gonçalves e colaboradores [27] que analisaram as possibilidades de aplicação de *uretanosils* como materiais fotocrômicos, camada para amortecimento de impacto sobre vidros, revestimentos anti-corrosivos em superfícies metálicas e eletrólitos para baterias recarregáveis.

Por fim, os *amidosils* (“*amido silicates*”) são formados por uma rede de sílica ligada a cadeias poliméricas que se interligam por meio de grupos amida $[-(C=O)-NH-]$. Nunes e colaboradores [28] demonstraram que a estrutura e as propriedades destes híbridos são preponderadamente influenciadas pelas ligações de hidrogênio estabelecidas entre grupos em suas cadeias poliméricas e estruturas de sílica. Essa influência é demonstrada no rendimento quântico da emissão intrínseca dos híbridos, que é diretamente relacionado às ligações de hidrogênio e ao ordenamento estrutural. Nunes e colaboradores [29] estudaram também a aplicação de *amidosils* como matrizes para incorporação de corantes e notaram a evolução das propriedades luminescentes desses compostos quando inseridos nos híbridos.

Muitos outros tipos de materiais híbridos siloxano–polímero, como os siloxano–epóxi [30], os silicato–carboxilato [31] ou os siloxano–acrilato [32], poderiam ainda ser

apresentados, porém, com o objetivo de dar maior ênfase à classe que será estudada neste trabalho, o tópico a seguir versa sobre os híbridos siloxano–polimetacrilato.

1.1.2 – Materiais Híbridos siloxano–polimetacrilato

Esse grupo de materiais híbridos, amplamente estudado na literatura [33–51], é constituído por estruturas derivadas da sílica às quais cadeias poliméricas formadas por monômero(s) do grupo dos metacrilatos $[\text{CH}_3\text{--C}(\text{CH}_2)\text{--C(=O)--O--}]$ estão ligadas. Há, nesse grupo, híbridos de classe I e de classe II [1], os quais são distinguidos pelas interações interfásicas observadas em sua estrutura.

Fases inorgânicas constituídas por nanopartículas de sílica ou pelo alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS) não apresentam compatibilidade estrutural com moléculas do grupo dos metacrilatos para formar ligações covalentes ou quaisquer outros tipos de “interações fortes”, de modo que sua utilização acarreta na formação de híbridos de classe I [33,34]. Por outro lado, ORMOSIL's (“*organically modified silicates*”) como o metacriloilpropiltrimetoxissilano (MPTS), que apresenta um grupo metacrilato em sua estrutura, são altamente compatíveis com monômeros orgânicos similares, levando à formação de híbridos da classe II [35,36]. Isto confere ao MPTS (também designado TMSM, MEMO, γ -MAPS, TMSPMA) grande utilidade para a síntese de híbridos siloxano–polimetacrilato e o faz ser o *ORMOSIL* mais utilizado para este fim.

Há ainda a possibilidade de combinar os dois tipos de alcóxidos para a obtenção de materiais híbridos de classe II com conteúdo inorgânico mais elevado e maior grau de condensação [37,38]. Nestes, geralmente, o alcóxido sem segmento orgânico é o principal formador das estruturas de sílica, enquanto o alcóxido com cadeia orgânica atua como conector interfásico interligando as fases inorgânica e orgânica.

O primeiro trabalho científico sobre materiais híbridos siloxano-polimetacrilato foi o artigo de Hodosh e colaboradores [39]. Neste, os autores dispersam partículas de sílica em uma matriz de poli(metacrilato de metila), PMMA, e utilizam o material em implantes dentários para babuíños. Na Figura 2 pode-se observar os implantes fabricados por Hodosh e colaboradores que constituíram a primeira aplicação dos materiais híbridos siloxano-polimetacrilato [39]. Em continuação ao seu trabalho pioneiro, os autores publicaram posteriormente um estudo mais aprofundado sobre a resistência e a biocompatibilidade dos implantes dentários produzidos [40].

Figura 2: Imagem dos implantes dentários formados por um material híbrido SiO_2 -PMMA e aplicados com sucesso em babuíños.



Fonte: Hodosh e colaboradores [39]

No contexto contemporâneo, o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos destaca-se como a aplicação mais estudada para híbridos siloxano-polimetacrilato. O interesse de diversos grupos de pesquisa nesse tema é atestado pela disponibilidade de inúmeros artigos na literatura, entre os quais estão presentes estudos estruturais [41], de composição [42,43] e de dopagem [44,45] para otimização do desempenho anti-corrosivo. Além disso, esses materiais são aplicáveis no contexto odontológico atual [46,47], no campo da optoeletrônica [48], em colunas cromatográficas [49], em impressões 3D [50] e como membranas [51].

1.2 – Luminescência de materiais dopados com íons Eu^{3+}

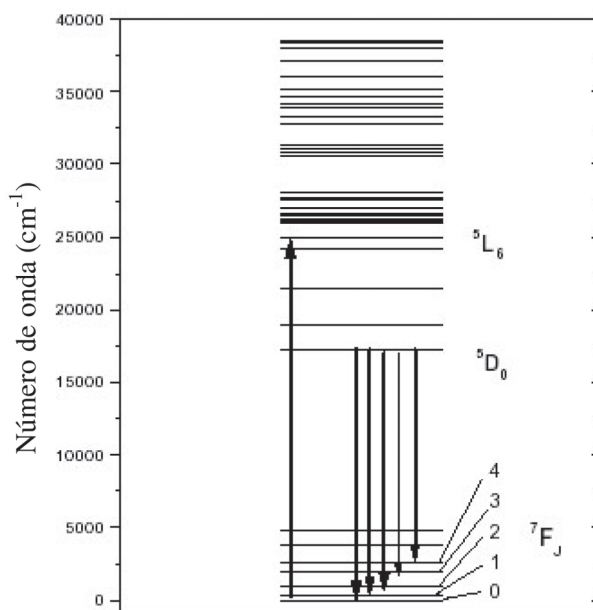
Luminescência, de acordo com Valuer [52], é o fenômeno decorrente da excitação eletrônica de uma determinada espécie química com subsequente emissão de fótons das radiações infravermelha, visível e/ou ultravioleta. Este fenômeno pode ocorrer em diversos tipos de espécies químicas, como compostos orgânicos ou íons lantanídeos, e pode ser promovido por processos como exposição a campos elétricos, radiações ionizantes, feixes de elétrons e calor. Diante da vastidão desse campo do conhecimento, as discussões sobre luminescência neste trabalho serão restritas aos fenômenos fotoluminescentes (que são promovidos pela absorção prévia de fótons) relacionados ao íon Eu^{3+} .

O Európio (Eu) faz parte da série dos lantanídeos, grupo que compreende 15 elementos com propriedades químicas e físicas semelhantes. Essa similaridade se deve, majoritariamente, a configurações eletrônicas com orbitais 4f semipreenchidos,

fato que confere a esses elementos propriedades distintas dos metais do bloco d, por exemplo. Diferentemente dos íons de metais de transição, os íons lantanídeos emitem luz em comprimentos de onda muito específicos, produzindo bandas estreitas para as transições 4f–4f porque os orbitais mais externos (5s e 5p) blindam os orbitais 4f da influência exercida pelos ligantes [53].

Os íons Eu^{3+} são amplamente utilizados como dopante pois, além da alta pureza de cor de sua emissão, seus espectros são sensíveis a variações estruturais, o que permite sua aplicação como sondas para obter informações sobre o ambiente químico ao redor do cátion [54]. As principais transições 4f–4f ocorridas nos íons Eu^{3+} são as $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$), representadas no diagrama de níveis de energia da Figura 3. Neste, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5, ^7\text{F}_6$ foram omitidas, pois ocorrem na região do infravermelho e apresentam intensidades muito baixas, de modo que raramente são observadas [54].

Figura 3: Diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} (configuração eletrônica $4f^6$).



Fonte: Caiut [55]

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), por sua vez, ocorrem frequentemente nos espectros de emissão de materiais contendo íons Eu^{3+} e, entre as principais características que permitem obter informações estruturais, pode-se destacar [54]:

- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ocorre entre dois estados individuais e, portanto, surge no espectro como uma banda estreita em torno de 590 nm cuja posição energética está relacionada com o efeito nefelauxético e, consequentemente, com o grau de covalência das ligações entre os íons Eu^{3+} e os ligantes em sua primeira esfera de

coordenação. A ocorrência dessa transição é proibida pelas regras de seleção e, por isso, depende da mistura de estados que ocorre quando os íons Eu^{3+} ocupam sítios de baixa simetria, como aqueles pertencentes aos grupos pontuais C_s , C_n ou C_v [54];

- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e sua intensidade é praticamente independente da interação com os ligantes no sítio de coordenação dos íons Eu^{3+} . Isto faz com que a intensidade de sua banda possa ser utilizada como padrão de comparação para as demais [54];
- O principal estado emissor dos íons Eu^{3+} (5D_0) é não-degenerado, simplificando a interpretação dos espectros por não existirem diferentes níveis Stark que precisem ser considerados. Ademais, a diferença de energia entre o estado 5D_0 e o nível de mais alta energia do estado fundamental (7F_6) reduz a probabilidade de desativação do estado excitado por processos não-radiativos [54];

Por suas características espectrais, os íons Eu^{3+} são amplamente incorporados como dopante em diversos materiais para aplicações luminescentes. Nesse contexto, o panorama atual das pesquisas com materiais híbridos dopados com íons Eu^{3+} segue apresentado nos tópicos seguintes.

1.2.1 – Materiais Híbridos Orgânico–Inorgânicos dopados com íons Eu^{3+}

É destacável a importância do trabalho pioneiro de Bermudez e colaboradores [56] para o estudo de materiais híbridos orgânico-inorgânicos dopados com íons Eu^{3+} . Esse estudo, que foi o ponto de partida para dezenas de publicações sobre *ureasils* dopados, demonstrou que a incorporação de sais inorgânicos de Eu^{3+} em híbridos faz com que os íons dopante se coordenem à matriz, mas mantenham, em certo nível, interações com seus ânions originais. Houve também a constatação de que esses materiais tinham bom potencial em termos de propriedades luminescentes, uma vez que os íons Eu^{3+} ocuparam sítios de baixa simetria e a emissão partiu apenas do estado 5D_0 , o que indica boa eficiência da relaxação não-radiativa do estado 5D_1 .

A continuidade das pesquisas sobre as propriedades dos *ureasils* dopados com íons Eu^{3+} possibilitou a compreensão de fatores importantes como a coordenação do dopante na matriz [57], o ajuste fino do comprimento de onda da luz emitida [58], os

mecanismos de transferência de energia [59] e a influência exercida por parâmetros experimentais [60].

À respeito dos sítios de coordenação ocupados pelos íons Eu^{3+} em *ureasils* do tipo U(600), Bermudez e colaboradores [57] observaram que nas concentrações mais baixas de dopante são estabelecidas interações com oxigênios do tipo éter presentes nas cadeias poliméricas do híbrido. Entretanto, à medida que a quantidade de dopante foi aumentada, observou-se a coordenação a carbonilas de grupos ureia, formando associações $(\text{C}=\text{O})\cdots\text{Eu}^{3+}$. Já em concentrações elevadas de dopante, a quantidade de íons Eu^{3+} superou a capacidade de coordenação da matriz e uma parte significativa deles permaneceu ligada aos ânions ClO_4^- [57].

Carlos e colaboradores [58], por sua vez, demonstraram ser possível o controle das propriedades de emissão de *ureasils* U(2000) dopados com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. A quantidade de dopante incorporada ao material e o comprimento de onda de excitação foram utilizados como variáveis para potencializar ou diminuir as intensidades das bandas relacionadas com diferentes mecanismos de emissão, de modo a controlar a componente predominante da luz emitida pelos híbridos.

É certo que as aplicações hoje almejadas para os *ureasils*, como concentradores solares [61,62], materiais fotocromicos [63] e termômetros moleculares luminescentes [64], só foram alcançadas em consequência dos estudos de ciência básica iniciais. Sem a compreensão das relações estrutura/propriedades proporcionada pelos trabalhos mencionados, as aplicações não seriam exitosas.

Os híbridos *uretanosils* dopados com íons Eu^{3+} também foram extensivamente estudados e suas relações estrutura/propriedades foram estabelecidas em diversos trabalhos. Os artigos de Bermudez e colaboradores [65,66] exemplificam bem esses estudos ao analisar a coordenação dos íons Eu^{3+} e as possíveis associações iônicas nesse grupo de materiais. Por sua vez, Gonçalves e colaboradores [67] avaliaram o papel das ligações de hidrogênio e da solvatação do dopante sobre a luminescência dos *uretanosils*. Em consequência dos avanços proporcionados por estes estudos, esses híbridos estão sendo analisados para atender a aplicações em revestimentos anticorrosivos [26], dispositivos eletrocromicos [68,69] e “*displays*” em cores [70].

1.2.2 – Materiais Híbridos siloxano–polimetacrilato dopados com íons Eu^{3+}

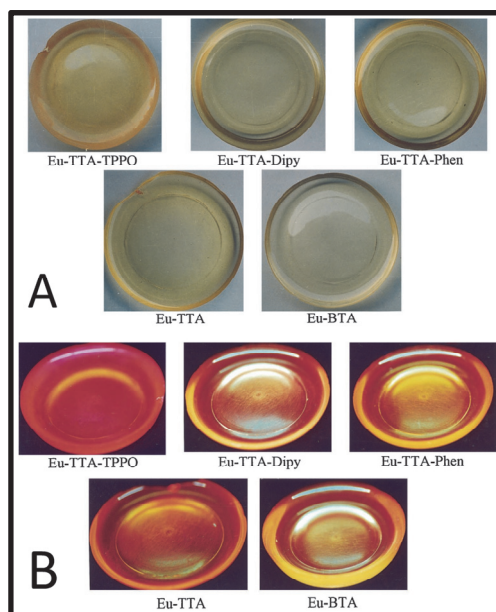
Apesar de suas características e sua ampla aplicabilidade, os híbridos siloxano-polimetacrilato têm sido pouco explorados em estudos envolvendo a luminescência

de íons Eu^{3+} . Isso é atestado pelo número muito menor de artigos envolvendo estes materiais em relação aos *ureasils* e *uretanosils*, por exemplo. Além disso, é notória a ausência de estudos sistemáticos que analisem os parâmetros que influenciam as propriedades luminescentes dos íons Eu^{3+} nessas matrizes.

O trabalho mais antigo em que é reportada a dopagem com Eu^{3+} de um híbrido siloxano-polimetacrilato é o artigo de Tanner e colaboradores [71], no qual os autores observaram a evolução da estabilidade térmica e das propriedades luminescentes do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\cdot\text{phen}$ (TTA= tenoiltrifluoroacetato e phen= fenantrolina) quando este é incorporado em matrizes híbridas. Nestas, o complexo permaneceu estável a temperaturas mais elevadas e a dispersão de suas moléculas foi eficiente, o que inviabilizou a ocorrência de efeitos de supressão por transferência de energia entre os íons emissores.

Ao analisar a síntese *in situ* de complexos de Eu^{3+} em uma matriz de híbrido siloxano-polimetacrilato, Qian e Wang [72] observaram que a formação do complexo almejado foi alcançada e a emissão característica do dopante foi notada mediante a realização de tratamentos térmicos (TT). Essas observações são representadas pela Figura 4, em que imagens das amostras preparadas pelos autores são apresentadas. Entre os materiais estudados, os complexos binários (formados pelo centro emissor e o ligante) apresentaram resultados inferiores aos ternários porque o agente sinérgico adicionado à composição destes removeu as moléculas de solventes (deletérias aos

Figura 4: Materiais híbridos siloxano-PMMA dopados com complexos de Eu^{3+} preparados por Qian e Wang [72] mostrados sem exposição (A) e sob exposição (B) à radiação UV.



Fonte: Adaptação de Qian e Wang [72]

processos de emissão) da esfera de coordenação do Eu^{3+} e atuou como um cromóforo adicional [72].

Na sequência de seus estudos, Qian e Wang [73] reportaram a síntese *in situ* de um complexo luminescente de Eu^{3+} com os ligantes TTA (Tenoiltrifluoroacetato) e TPPO (Óxido de Trifenilfosfina) na matriz analisada no estudo anterior. Após o TT, notou-se a presença das bandas de absorção características dos ligantes orgânicos e detectou-se a ocorrência do efeito antena, que consiste na absorção de fótons por parte dos ligantes orgânicos de complexos e na posterior transferência de energia para níveis excitados dos íons Eu^{3+} [74]. Por fim, os autores compararam os resultados obtidos com os de um complexo de estequiometria definida e a grande semelhança permitiu aos autores sugerir que o complexo formado *in situ* na matriz é, de fato, o $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ [73].

Deve-se também destacar o trabalho de Bian e colaboradores [75], no qual as propriedades de materiais preparados pela incorporação de um complexo de Eu^{3+} em uma matriz de PMMA e em um material híbrido SiO_2 –PMMA foram comparadas. Os autores observaram que a intensidade de luminescência do complexo no híbrido foi maior que a do complexo no polímero, fato associado à ausência de supressão de luminescência no intervalo de concentrações estudado. Dessa maneira, os resultados de Bian e colaboradores [75] corroboram as observações de Tanner e colaboradores [71] ao indicar que a presença de sílica no material híbrido auxilia na dispersão das moléculas de complexo e torna mais difícil a sua aglomeração.

Huang e colaboradores [76], por sua vez, compararam a luminescência de um complexo de Eu^{3+} incorporado em sílica pura com as do complexo em diferentes materiais híbridos sílica–polímero. Os autores concluíram que a incorporação do complexo nas matrizes híbridas eleva o coeficiente de absorção molar das amostras em virtude da absorção característica de grupos nas estruturas dos materiais. Nestes, os íons Eu^{3+} ocupam sítios mais assimétricos e emitem mais intensamente porque o polímero minimiza a interação dos íons emissores com grupos $-\text{OH}$ oriundos da sílica. Assim, a matriz híbrida com PMMA demonstrou características otimizadas por conter menos moléculas de água coordenadas ao Eu^{3+} e apresentou alta eficiência quântica, além de estabilidades térmica e de luminescência superiores aos outros materiais.

Em síntese, os trabalhos citados demonstraram que propriedades de emissão otimizadas são obtidas a partir do efeito sinérgico oriundo da combinação das fases orgânica e inorgânica dos materiais híbridos. No entanto, para que este efeito seja

alcançado, faz-se necessário ajustar os parâmetros experimentais que influenciam a formação do material, entre os quais são destacáveis: composição, tratamentos térmicos, pH do meio reacional e rota sintética utilizada.

1.3 – Influências exercidas por parâmetros experimentais sobre as propriedades luminescentes de materiais híbridos

A literatura dispõe de vários trabalhos em que os autores analisam parâmetros experimentais que influenciam a luminescência de materiais híbridos dopados com Eu^{3+} . A sensibilidade destes íons ao ambiente químico em seu entorno faz com que modificações em seus sítios de coordenação provoquem alterações significativas em suas propriedades luminescentes. Por essa razão, cada parâmetro será analisado individualmente para evidenciar de forma mais nítida os seus efeitos.

1.3.1 – Composição do material híbrido

A composição do material híbrido exerce forte influência sobre as características luminescentes dos íons Eu^{3+} , pois variações nesse parâmetro levam à formação de estruturas muito distintas. Para sistematizar a análise, formas diferentes de modificar a composição do híbrido serão analisadas separadamente nos subtópicos a seguir.

1.3.1.1 – Natureza do polímero que compõe a fase orgânica

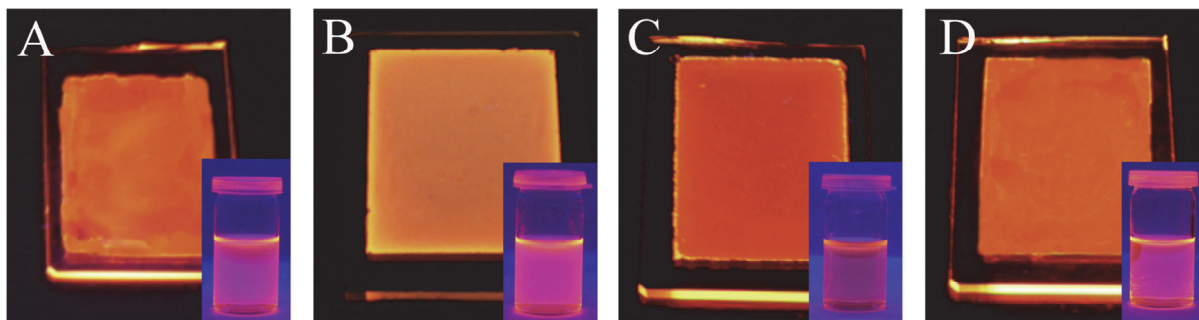
No trabalho de Huang e colaboradores [76], as propriedades luminescentes de materiais híbridos sílica–poli(vinil pirrolidona), sílica–PMMA e sílica– poli(vinil butiral) dopados com um complexo de Eu^{3+} foram comparadas. A maior hidrofiliabilidade do PVB faz com que o híbrido formado por ele retenha mais moléculas de solvente, o que reduz seu desempenho de emissão. Desse modo, os materiais com os polímeros PMMA e PVP apresentaram luminescência mais intensa que o híbrido com PVB. A análise da estabilidade térmica e da fotoestabilidade, por sua vez, demonstrou melhores resultados para o material sílica–PMMA, no qual ocorreu a polimerização dos monômeros MMA remanescentes da síntese em um processo desencadeado pela radiação ultravioleta (UV) e/ou pela temperatura.

Li e Yan [77] compararam a luminescência de íons Eu^{3+} em híbridos formados pela sílica mesoporosa SBA–16 funcionalizada por TTA e diferentes polímeros. Os

autores analisaram as amostras em função da capacidade de coordenação de cada matriz e notaram que o maior impedimento estérico ao redor dos grupos carbonílicos do polímero PMMA diminuiu a possibilidade de ocupação desses sítios por parte do Eu^{3+} . Ademais, o decréscimo da interação entre o dopante e a matriz foi nitidamente observado nos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt calculados para esse híbrido. Em consequência dessa redução, a amostra com PMMA na fase orgânica apresentou o pior desempenho luminescente, demonstrado pelos valores da eficiência quântica e da taxa de emissão radiativa.

Tendo em vista o escopo deste tópico, é também apropriado analisar o trabalho de Garcia-Torres e colaboradores [78], no qual matrizes poliméricas foram preparadas e utilizadas para dispersão do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ com o objetivo de analisar a possibilidade de aplicação dos materiais luminescentes resultantes. Na Figura 5, são representadas as amostras preparadas pelos autores e é notória a forte luminescência exibida por elas quando irradiadas por luz UV.

Figura 5: Materiais luminescentes preparados por Garcia-Torres e colaboradores [77] pela dispersão do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ nos polímeros poliestireno (A), poli(difluoreto de vinila) (B), poliacrilonitrila (C) e poli(metacrilato de metila) (D).



Fonte: Adaptação de Garcia-Torres e colaboradores [78]

Os autores inferiram que as diferenças estruturais entre as matrizes poliméricas promoveram a ocupação de sítios de coordenação com ambientes químicos diferentes aos íons Eu^{3+} , o que se refletiu em modificações nos mecanismos de transferência de energia e na luminescência do dopante [78]. Os tempos de vida foram diretamente relacionados com a intensidade das interações Eu^{3+} –matriz, de modo que o maior τ foi obtido para o poli(difluoreto de vinila), em que as interações foram as mais intensas. Medidas de rendimento quântico demonstraram resultados excelentes para os materiais luminescentes com os polímeros PMMA e poliestireno, indicando que estes absorvem e transferem energia para os íons Eu^{3+} de modo a complementar

o efeito antena entre os ligantes 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) / fenantrolina (phen) e os íons emissores [78].

1.3.1.2 – Quantidade de polímero na composição do híbrido

A quantidade de polímero na composição de um híbrido também é um parâmetro determinante para a luminescência desses materiais. Bekiari e colaboradores [79] analisaram os efeitos causados pela quantidade do polímero PEG-200 em híbridos sílica-PEG dopados com Eu^{3+} e os autores notaram a intensificação dos processos luminescentes à medida que o conteúdo polimérico foi aumentado. Além disso, houve estreitamento das bandas de emissão e elevação dos tempos de vida nos híbridos com maiores quantidades de polímero, fato atribuído a interações Eu^{3+} -matriz mais intensas em virtude da maior disponibilidade de sítios de coordenação na matriz.

De modo similar, Dahmouche e colaboradores [80] analisaram a luminescência de *ureasils* com cadeias poliméricas diferentes em relação a seus comprimentos e massas moleculares. Os resultados indicaram que a coordenação preferencial do Eu^{3+} varia entre os átomos de oxigênio das carbonilas nas matrizes com maiores cadeias poliméricas (U2000) e os átomos de oxigênio do tipo éter naquelas de cadeias mais curtas (U600). Essa variação é explicada porque as carbonilas e os grupos Si-OH da fase inorgânica do híbrido U600 formam ligações de hidrogênio intensas entre si, de modo que a coordenação dos íons Eu^{3+} às carbonilas é dificultada. Por outro lado, nos *ureasils* U2000 as ligações de hidrogênio são menos intensas e não são impeditivos à coordenação do Eu^{3+} aos grupos carbonílicos.

Muitas perspectivas de aplicação para esses materiais foram abertas a partir do controle do sítio de coordenação preferencial dos íons Eu^{3+} por meio do ajuste do comprimento da cadeia polimérica. Tendo em vista que este fator tornou-se ajustável, as propriedades de emissão do material puderam ser mais facilmente selecionadas e adaptadas a uma determinada finalidade.

1.3.1.3 – Quantidade de dopante no material

A quantidade de íons Eu^{3+} no material híbrido é outro fator determinante para as propriedades luminescentes, tendo em vista a possível ocupação de diferentes sítios de coordenação e a supressão da luminescência por transferência de energia entre os íons dopante (“*concentration quenching*”). Nesse contexto, Carlos e colaboradores

[81] analisaram a influência da quantidade de íons Eu^{3+} em *ureasils* sobre o(s) sítio(s) ocupado(s), sobre o número de ligantes na primeira esfera de coordenação e sobre o grau de covalência das interações Eu^{3+} –matriz.

No trabalho supracitado [81], os autores notaram que o aumento na quantidade de dopante provocou redução do número de primeiros vizinhos ao redor dos íons Eu^{3+} , deslocamento da banda de transferência de carga ligantes $\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ para energias mais elevadas e diminuição do caráter covalente das ligações Eu^{3+} –ligante. Em virtude do aumento na quantidade de dopante, observou-se também o deslocamento da banda de emissão da matriz para menores energias e aumento de sua intensidade relativa, o que corrobora o caráter ajustável das propriedades de emissão de materiais híbridos a partir do controle dos parâmetros de síntese.

De modo análogo, Bermudez e colaboradores [82] avaliaram a capacidade de coordenação de um *uretanossil*. Este, demonstrou comportamento similar ao do *ureasil* U(2000), uma vez que, além das transições 4f–4f, a quantidade de dopante influenciou a posição e a intensidade das bandas de emissão da matriz. Quanto à coordenação, o Eu^{3+} ligou-se preferencialmente aos átomos de oxigênio de grupos carbonílicos e esse comportamento foi mantido em grande parte dos híbridos estudados. Entretanto, no material com maior quantidade de dopante, o Eu^{3+} formou uma fase cristalina, possivelmente associada a *clusters*, por conta de sua presença em quantidade muito elevada. Isto é um indicativo de que os íons Eu^{3+} podem formar aglomerados quando a capacidade de coordenação da matriz é superada.

1.3.2 – Metodologia da Síntese

Deve-se ainda atentar à metodologia de síntese como parâmetro crucial para a luminescência de materiais híbridos dopados com Eu^{3+} . Apesar do processo sol-gel hidrolítico ser o método mais utilizado para preparar esses materiais [83], outras rotas sintéticas podem conferir propriedades distintas em função de variações estruturais.

Nunes e colaboradores [28] analisaram minuciosamente as influências exercidas por um conjunto de parâmetros experimentais relacionados ao processo sol–gel sobre híbridos *amidosil*. Em geral, fatores como a presença e o tipo de catalisador, além da utilização de cosolvente, demonstraram forte influência sobre o grau de condensação das estruturas inorgânicas e sobre a morfologia do material. Quanto à luminescência intrínseca da matriz, os autores notaram a existência de relações entre a posição das

bandas e as condições de síntese empregadas. Por fim, o rendimento quântico (ϕ) das amostras foi determinado e demonstrou que as condições de síntese otimizadas para a emissão dos *amidosils* envolvem a utilização de catalisador ácido, na presença de água e sem a utilização de cosolvente.

A tendência de valores mais elevados de ϕ para materiais híbridos sintetizados com catalisador ácido já havia sido reportada em artigos que analisaram matrizes de *mono-amidosils* [84] e *triureasils* [85], sendo este padrão atribuído à relação entre a morfologia das amostras e suas propriedades ópticas.

No contexto discutido, Fu e colaboradores [86] compararam o processo sol-gel convencional e a solvólise para a síntese de materiais híbridos. Na solvólise, a água foi substituída por ácidos orgânicos que atuam, concomitantemente, como solvente e catalisador. Os autores notaram que ambos os métodos de síntese formam materiais com estruturas similares, de modo que a ausência de água e a remoção mais fácil dos ácidos orgânicos são fatores que podem resultar na evolução das propriedades luminescentes dos híbridos sintetizados por solvólise. Os valores de ϕ relativos à luminescência da matriz híbrida foram aumentados consideravelmente, aumentando de 12,0 % no material preparado pelo processo sol-gel convencional para 19,7 % em um híbrido preparado por solvólise com ácido acético.

Outra variável experimental relevante é a realização de tratamento térmico como uma das etapas da síntese. A temperatura envolvida nesses processos é capaz de alterar as propriedades luminescentes de híbridos dopados com Eu^{3+} , pois pode promover modificações estruturais relevantes e/ou minimizar o número de moléculas de água/solvente (deletérias aos processos de emissão) coordenadas ao dopante.

Jesus e colaboradores [87] analisaram o efeito de tratamentos térmicos distintos sobre as propriedades luminescentes de híbridos Eu^{3+} :siloxano-PMMA e notaram que a emissão das amostras foi drasticamente modificada quando estas foram tratadas a pelo menos 100 °C por 3 horas. Segundo os autores, o tratamento removeu moléculas de água da esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} e induziu a ocupação de um número maior de sítios na matriz híbrida. Por este motivo, a simetria dos sítios de coordenação do Eu^{3+} foi invertida e houve intensificação tanto das interações Eu^{3+} -matriz quanto da luminescência das amostras.

Em um contexto similar, Driesen e colaboradores [88] estudaram as influências de tratamentos térmicos sobre híbridos formados pela incorporação de complexos em sílica pura. Após a realização dos tratamentos, as transições 4f-4f hipersensitivas

foram muito intensificadas, enquanto as demais mantiveram-se no mesmo patamar. Observou-se também o crescimento do parâmetro Ω_2 , que é relacionado às ligações Eu^{3+} –ligantes na primeira esfera de coordenação dos íons. Entretanto, o mesmo não foi observado para os parâmetros Ω_4 e Ω_6 porque estes são associados a interações de longo alcance na matriz e, assim, não foram muito influenciados pelos tratamentos térmicos realizados.

1.4 – Aplicações fotônicas de materiais híbridos luminescentes

Fotônica, de acordo com a definição de Quimby [89], é o campo da ciência que se dedica ao estudo dos fenômenos e aplicações nos quais os fótons são utilizados para transmitir ou processar informações e para modificar materiais. Desde meados do século XX, esse campo tem sido amplamente desenvolvido por representar, em muitos aspectos, uma evolução da eletrônica. Essa evolução decorre do fato de que os fótons se deslocam à velocidade da luz e, por isso, um circuito fotônico tem taxas de transmissão muito maiores que circuitos eletrônicos [90]. Nesse contexto, os conhecimentos associados à fotônica são aplicáveis em diversos fins, como na transmissão de informações por fibras ópticas, no armazenamento óptico de dados, no sensoriamento, no desenvolvimento de *lasers*, entre outras possibilidades [89].

Os materiais luminescentes são cruciais para o desenvolvimento da fotônica, tendo em vista que a emissão dos fótons ocorre a partir deles. Por essa razão, a literatura que trata desse tópico é vasta e explora inúmeros tipos de materiais com características que possibilitam a obtenção das propriedades necessárias à aplicação almejada. Em particular, os materiais híbridos luminescentes constituem o cerne de diversos estudos no campo da fotônica, com destaque para os que analisam materiais fotocromáticos [91], emissores de luz branca [92–94], sensores [95,96], concentradores solares [97,98] e termômetros luminescentes [99,100].

O fotocromismo pode ser definido como a propriedade característica de alguns materiais que os fazem mudar de cor quando expostos à luz artificial ou solar. Essa propriedade é muito explorada, por exemplo, na fabricação de óculos com lentes fotocromáticas, que escurecem quando em contato com a luz solar e, assim, protegem os olhos de pessoas com fotofobia. Em seus trabalhos, Obara e colaboradores [63] e Cruz e colaboradores [91] reportaram as características fotocromáticas de materiais híbridos *ureasils* dopados com ácido fosfotúngstico (AFT).

Nos artigos mencionados, filmes híbridos foram depositados sobre substratos flexíveis de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado e apresentaram bons tempos de resposta (~ 1 min) para fotocromicidade quando o material foi exposto à radiação ultravioleta. Essa propriedade surge em virtude da redução dos íons W^{6+} à W^{5+} , que ocorre em virtude da interação dos íons iniciais com a luz [63,91].

Ademais, os autores observaram uma relação intrínseca entre o tamanho das cadeias poliméricas, a temperatura e o tempo de retorno dos filmes a suas colorações originais. Essa relação decorre do mecanismo de clareamento, que requer a oxidação dos íons W^{5+} a W^{6+} por ação de moléculas de oxigênio que se difundem pela matriz. Desse modo, quanto maior a velocidade de difusão, mais rápido é o clareamento dos filmes. Em geral, as propriedades demonstradas caracterizam o material como um bom candidato para a fabricação de dispositivos fotocrômicos flexíveis [63,91].

O desenvolvimento de materiais emissores de luz branca com alta eficiência também é uma meta importante no campo da fotônica, tendo em vista as maiores exigências de aplicações contemporâneas como dispositivos emissores de luz (LED's) brancos. Nesse contexto, os trabalhos de Fang e colaboradores [92] e Santos e colaboradores [101] buscaram, por meio de diferentes metodologias, a fabricação de híbridos *ureasils* luminescentes que atendam a essas demandas.

Fang e colaboradores [92] doparam uma matriz derivada de *di-ureasil* com complexos de Eu^{3+} (emissor de luz vermelha) e Tb^{3+} (emissor de luz verde), além do corante cumarina 1 (emissor de luz azul), para obter emissões das três componentes necessárias à produção de luz branca. A análise do mecanismo de luminescência e a construção do diagrama de níveis do material revelou a transferência de energia eficiente dos ligantes para os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , bem como demonstrou que as transferências $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ e corante $\rightarrow Tb^{3+}/Eu^{3+}$ são desprezíveis. Assim, foi possível ajustar os processos luminescentes dos três dopantes e obter um híbrido emissor de luz branca com rendimento quântico de $\sim 20\%$ ($\lambda_{exc} = 305$ nm), valor que o caracteriza como um material promissor para a aplicação como LED's [92].

Por sua vez, Willis-Fox e colaboradores [93], obtiveram um híbrido emissor de luz branca sintetizando um *di-ureasil* modificado pela incorporação de um polímero conjugado em sua composição. Os resultados demonstraram que a transferência de energia da matriz *di-ureasil* para o polímero não é completa, de modo que as emissões de ambas as fases podem ser observadas. Em face disso, os autores demonstraram a possibilidade de controle da emissão do material, com variações desde o azul ao

amarelo, por meio do ajuste do comprimento de onda de excitação. Essa observação, aliada ao aumento da fotoestabilidade e da estabilidade térmica do polímero, indicam uma rota alternativa à seguida por Fang e colaboradores [92], para a obtenção de híbridos emissores de luz branca com boa eficiência [93].

Os materiais híbridos luminescentes também são aplicados como sensores, uma vez que suas propriedades de emissão são sensíveis a fatores como a presença de unidades biológicas, a temperatura, o pH e a umidade. Bastos e colaboradores [95], por exemplo, utilizaram *di-ureasils* modificados por *clusters* de zircônia e ácido metacrílico como sensores para detecção do aumento da quantidade de bactérias em um meio líquido a partir da medida do índice de refração da solução.

Por sua vez, Ramalho e colaboradores [96] desenvolveram códigos de resposta rápida (“*QR codes*”) a partir de um substrato de poli(metacrilato de metila) revestido com *ureasils* dopados com íons Tb^{3+} e/ou Eu^{3+} . Além de duplicar a capacidade de armazenamento de informações dos *QR codes*, os materiais produzidos são sensíveis à temperatura e apresentaram resultados com reproducibilidade acima de 93 %, de modo que podem também ser aplicados como sensores flexíveis de temperatura [96].

Concentradores solares são dispositivos capazes de absorver radiação solar e reemití-la em um intervalo espectral que possa ser utilizado por uma célula fotovoltaica para geração de energia elétrica. Diversos fatores são determinantes para a eficiência desses dispositivos, entre os quais destacam-se a capacidade de absorção da luz solar, a eficiência do processo de absorção, o rendimento quântico de sua emissão e a compatibilidade entre o intervalo de emissão da radiação e o intervalo de resposta da célula fotovoltaica [97]. Nesse contexto, Rondão e colaboradores [97] imobilizaram uma molécula de corante que absorve luz na região do infravermelho próximo em uma matriz híbrida de *tri-ureasil*, que foi acoplada a uma célula fotovoltaica para análise da eficiência do dispositivo para produção de energia elétrica.

As moléculas do corante e a matriz *tri-ureasil* apresentaram boa compatibilidade, o que possibilitou a manutenção das características ópticas dos centros emissores, como o rendimento quântico de ~17 %. Em face do efeito sinérgico observado entre as moléculas do corante e o híbrido, houve uma elevação superior a 20 % da eficiência quântica externa da célula fotovoltaica na região em que as moléculas do corante absorvem luz. Esse resultado, associado à flexibilidade demonstrada pelos híbridos produzidos, são indicativos de que estes materiais são promissores para a aplicação como concentradores solares flexíveis de alta performance [97].

De modo similar, Nolasco e colaboradores [61] incorporaram um complexo de Eu^{3+} em um híbrido *tri-ureasil* e analisaram a utilização do material para melhorar a eficiência de células fotovoltaicas de silício. O complexo apresentou altas taxas de transferência de energia dos ligantes para os íons Eu^{3+} , o que resultou nos maiores rendimentos quânticos já reportados na literatura para híbridos dopados na forma de monolitos (~63 %) e filmes finos (~48 %). Como consequência da magnitude desses rendimentos, os autores notaram o crescimento da conversão ocorrida nas células fotovoltaicas, porém ainda há margem de evolução se houver maior sobreposição entre o espectro solar e o espectro de excitação do complexo [61].

Por fim, a utilização de híbridos luminescentes como termômetros tem sido muito explorada nos últimos anos e ganhou proeminência entre as principais aplicações desses materiais no campo da fotônica por possibilitarem a medição de temperaturas em escalas espaciais muito pequenas e com precisão elevada. No trabalho pioneiro desse tópico, Brites e colaboradores [99] incorporaram complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} em *nanoclusters* formados por um núcleo de óxido de ferro(III) revestido com um material híbrido constituído por silicatos modificados organicamente. O princípio de medição da temperatura consiste na razão entre as intensidades relativas da emissão do Tb^{3+} e do Eu^{3+} , sendo esta uma medida absoluta porque é auto-referenciável. Ademais, o termômetro cobre um amplo intervalo de temperaturas, entre 10 e 350 K [99].

Entre as inúmeras possibilidades de utilização desse tipo de termômetro, Brites e colaboradores [100] mapearam a temperatura de circuitos integrados com resolução espaço-temporal de 0,42 μm e 4,8 ms utilizando um filme fino de um híbrido *di-ureasil* dopado com complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Os resultados demonstraram que tanto os espectros de emissão quanto os tempos de vida dos estados $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} são sensíveis à temperatura no intervalo entre 10 e 330 K, apresentando sensibilidade suficiente para utilização de fontes de luz e detectores comerciais de custo reduzido. Assim, é possível o monitoramento da temperatura de componentes miniaturizados de circuitos integrados, o que torna mais fácil acompanhar o funcionamento de dispositivos eletrônicos e prevenir defeitos que estejam prestes a ocorrer [100].

Os trabalhos apresentados nesta seção demonstram o caráter multifacetado dos materiais híbridos luminescentes, cujas propriedades espectroscópicas permitem o alcance de aplicações em diversos segmentos no campo da fotônica. Assim, pode-se afirmar que essa classe de materiais constitui um recurso promissor para atender às demandas atuais e futuras da sociedade.

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

- Otimizar a estrutura e as propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato tendo em vista sua aplicação no campo da fotônica.

2.2 – Objetivos Específicos

- Analisar a influência da composição da fase orgânica sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato;
- Elucidar o sítio de coordenação preferencial do Eu^{3+} e os efeitos da incorporação do dopante na estrutura de híbridos siloxano–PMMA;
- Analisar a influência do conteúdo polimérico sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA;
- Analisar a influência da composição e do conteúdo inorgânico sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA;

3 – MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados e os procedimentos experimentais envolvidos na síntese e na caracterização dos híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato seguem apresentados detalhadamente ao longo deste capítulo.

3.1– Síntese das Amostras

3.1.1 – Reagentes e Solventes

Na Tabela 1 são listados os compostos utilizados para síntese das amostras de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato analisadas no presente trabalho.

Tabela 1: Substâncias utilizadas na síntese e/ou na caracterização das amostras de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato analisadas no presente trabalho.

Composto	Fórmula	Sigla	Procedência
Ácido Clorídrico (P.A.)	HCl	HCl	Isofar
Carbonato de Cálcio (P.A.)	CaCO_3	CaCO_3	Dinâmica
Metacrilato de Metila (99 %)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	MMA	Neon
Metacrilato de 2-hidroxietila (98 %)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	HEMA	Sigma
Óxido de Európio (99,99 %)	Eu_2O_3	Eu_2O_3	Sigma
Peróxido de Benzoíla (72–77 %)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	BPO	Vetec
Solução Ácida a pH 1	–	–	Preparada*
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (98 %)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$	MPTS	Sigma
Tetraetilortosilicato	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	TEOS	Sigma
Água	H_2O	H_2O	Destilador
Sal dissódico do Ácido Etilenodiaminotetracético (P.A.)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$	EDTA	Dinâmica
Alaranjado de Xilenol	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$	Xilen	Fornecido**
Etanol (P.A.)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	EtOH	Neon
Negro de Eriocromo (P.A.)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$	Erio-T	Merck
Ácido Acético (P.A.)	CH_3COOH	CH_3COOH	Neon
Acetato de Sódio (P.A.)	CH_3COONa	CH_3COONa	Neon
Tampão Acetato a pH 6	–	–	Preparado*
Hidróxido de Amônio (P.A.)	NH_4OH	NH_4OH	Neon
Cloreto de Amônio (P.A.)	NH_4Cl	NH_4Cl	Neon
Tampão Amoniacal a pH 10	–	–	Preparado*

*Solução preparada pelo autor

**Indicador fornecido pelo Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut (FFCLRP/USP)

Fonte: Autoria própria (2018)

3.1.2 – Preparo e padronização de solução etanólica de Cloreto de Európio Hexaidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

A síntese dos híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato requereu a preparação e a padronização de uma solução etanólica de Cloreto de Európio Hexaidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 0,20 mol/L. Para tal, partiu-se de 1,78 g (5,0 mmol) de Eu_2O_3 (tratado a 900 °C por 3 horas) e adicionou-se aproximadamente 10,0 mL de H_2O e 2,5 mL (30,0 mmol) de HCl concentrado (~12,2 mol/L). Após breve aquecimento, a solução de Eu_2O_3 adquiriu aspecto límpido devido à formação de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ segundo a Equação 1. Em virtude da adição em excesso do HCl concentrado, o pH da solução inicial de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é muito baixo, sendo necessário aquecê-la lentamente para remover o ácido presente no meio. Após a estabilização do pH entre 5 e 6, procedeu-se a troca do solvente da solução para EtOH por meio de adições sucessivas desse álcool.



Padronizou-se a solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por titulação complexométrica com uma solução de EDTA a 0,02 mol/L, que havia sido padronizada previamente, e o indicador Xilen. Observando as recomendações de Osório e Feitosa [102], a titulação de 1 mL da solução etanólica em meio tamponado a pH 6 foi realizada em triplicata. Em seguida, por meio das Equações 2 e 3, determinou-se a concentração exata da solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando cálculos estequiométricos. Como resultado, obteve-se aproximadamente 0,20 mol/L.



3.1.3 – Síntese das amostras de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato

A Figura 6 apresenta um esquema genérico do procedimento de síntese dos materiais híbridos estudados no presente trabalho e a descrição da metodologia, baseada no trabalho de Sarmento [103], será feita neste tópico sem especificar as quantidades de reagentes porque há variações entre as amostras analisadas nas diferentes etapas da pesquisa. Nos sub-tópicos a seguir (3.1.3.1 a 3.1.3.4), as quantidades serão discriminadas nas Tabelas 2 a 5.

Para preparação da fase inorgânica, colocou-se o alcóxido de silício MPTS em um vidro de síntese ao qual adicionou-se uma solução aquosa de HCl a pH 1,

Figura 6: Esquema genérico do procedimento de síntese dos híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato.



Fonte: Autoria Própria (2018)

seguindo a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3,5$. Esta razão foi determinada por Sarmento [103] como a mais eficaz para formação das estruturas derivadas da sílica em materiais híbridos similares. Manteve-se a mistura sob agitação à temperatura ambiente até que esta se tornasse límpida e, após a mudança de aspecto, adicionou-se a solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sob agitação contínua. Para a síntese de amostras com conteúdos inorgânicos mais elevados, o alcóxido TEOS foi utilizado juntamente ao MPTS. As fórmulas estruturais de todos os precursores envolvidos diretamente na síntese dos híbridos são apresentadas na Figura A1 (Apêndice A, p.152)

Para o preparo da fase orgânica, pesou-se em outro vidro de síntese o iniciador de polimerização BPO e adicionou-se o(s) monômero(s) MMA e/ou HEMA, seguindo a razão $\text{BPO}/\text{monômero} = 0,05$. Manteve-se a mistura sob agitação, à temperatura ambiente, até a completa homogeneização do sistema.

Após ambas as fases adquirirem aspecto homogêneo, misturou-se o conteúdo dos dois vidros de síntese e agitou-se o sistema à temperatura ambiente pelo tempo necessário à sua homogeneização. Em seguida, transferiu-se o sol híbrido para tubos de polipropileno que foram lacrados com filme de parafina plástica e colocados em estufa à 60 °C por 24 horas. Após a gelificação, os monolitos foram macerados e os pós obtidos nesse processo foram submetidos a tratamentos térmicos (TT) em estufa.

Nos sub-tópicos a seguir, as especificidades da síntese das amostras envolvidas em cada etapa deste trabalho serão discriminadas.

3.1.3.1 – Amostras para análise da influência da composição da fase orgânica

Para analisar a influência da composição da fase orgânica de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato sobre suas estrutura e luminescência, sintetizou-se uma

amostra com MMA, uma com HEMA e uma com a mistura equimolar dos dois, sendo estas designadas, respectivamente, PMMA, PHEMA e PMMA-co-PHEMA.

O procedimento de síntese seguiu as razões molares $\text{monômero}/\text{MPTS} = 1$ e $\text{Eu}^{3+}/\text{MPTS} = 0,025$, além de envolver a realização de TT por 3 horas a 150 °C. Esse tratamento teve por objetivo minimizar a presença de moléculas de água/solvente na estrutura do material final e sua duração foi definida com base no artigo de Tadanaga e colaboradores [104]. A nomenclatura, a composição e as condições de TT utilizadas na síntese das amostras são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composição e condições de síntese das amostras com diferentes fases orgânicas.

	MPTS (mmol)	MMA (mmol)	HEMA (mmol)	Eu ³⁺ (mmol)	TT
PMMA	8,4	8,4	—	0,21	150 °C / 3 hs
PMMA-co-PHEMA	8,4	4,2	4,2	0,21	150 °C / 3 hs
PHEMA	8,4	—	8,4	0,21	150 °C / 3 hs

Fonte: Autoria Própria (2018)

3.1.3.2 – Amostras para elucidar o sítio de coordenação preferencial dos íons Eu^{3+} e os efeitos da incorporação do dopante à matriz

Nesta etapa, as razões molares $\text{Eu}^{3+}/\text{MPTS} = 0, 1, 2,5, 5$ e 10 foram utilizadas para síntese das amostras designadas Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. A utilização apenas do monômero MMA possibilitou a realização de TT a 200 °C por 3 horas em virtude da maior estabilidade do polímero PMMA na estrutura dos híbridos. Na Tabela 3, são expressas a nomenclatura, a composição e as condições de TT utilizadas na síntese das amostras.

Tabela 3: Composição e condições de síntese das amostras com diferentes quantidades de dopante.

	MPTS (mmol)	MMA (mmol)	Eu ³⁺ (mmol)	TT
Eu0	8,4	8,4	---	200 °C / 3 hs
Eu1	8,4	8,4	0,09	200 °C / 3 hs
Eu2,5	8,4	8,4	0,21	200 °C / 3 hs
Eu5	8,4	8,4	0,42	200 °C / 3 hs
Eu10	8,4	8,4	0,84	200 °C / 3 hs

Fonte: Autoria Própria (2018)

3.1.3.3 – Amostras para análise da influência do conteúdo polimérico

Nesta etapa, as razões molares $MMA/MPTS = 0,25, 1, 2, 4$ e 8 foram utilizadas para síntese das amostras denominadas PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8, nas quais a razão $Eu^{3+}/MPTS = 0,01$ foi mantida constante com o objetivo de padronizar a quantidade de dopante em cada híbrido. Na Tabela 4, são expressas a nomenclatura, a composição e as condições de TT empregadas na síntese.

Tabela 4: Composição e condições de síntese das amostras com diferentes conteúdos poliméricos.

	MPTS (mmol)	MMA (mmol)	Eu ³⁺ (mmol)	TT
PMMA0,25	8,4	2,1	0,09	200 °C / 3 hs
PMMA1	8,4	8,4	0,09	200 °C / 3 hs
PMMA2	8,4	16,8	0,09	200 °C / 3 hs
PMMA4	8,4	33,6	0,09	200 °C / 3 hs
PMMA8	8,4	67,2	0,09	200 °C / 3 hs

Fonte: Autoria Própria (2019)

3.1.3.4 – Amostras para análise da influência do conteúdo inorgânico

Para a síntese das amostras analisadas nessa etapa, fixou-se as razões molares $MMA/MPTS = 8$ e $Eu^{3+}/(MPTS + TEOS + MMA) = 0,01$, enquanto a $TEOS/MPTS$ foi variada entre 0 e 4. Segundo os valores desta razão, as amostras foram designadas TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4. A nomenclatura, a composição e as condições de TT aplicadas na síntese desses híbridos são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Composição e condições de síntese das amostras com diferentes conteúdos inorgânicos.

	MPTS (mmol)	TEOS (mmol)	MMA (mmol)	Eu ³⁺ (mmol)	TT
TEOS0	8,4	0	67,2	0,09	200 °C / 3 hs
TEOS0,5	8,4	4,2	67,2	0,10	200 °C / 3 hs
TEOS1	8,4	8,4	67,2	0,10	200 °C / 3 hs
TEOS2	8,4	16,8	67,2	0,11	200 °C / 3 hs
TEOS4	8,4	33,6	67,2	0,13	200 °C / 3 hs

Fonte: Autoria Própria (2019)

3.2 – Caracterização das Amostras

Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para análise dos materiais híbridos estudados no presente trabalho e a descrição dos procedimentos envolvidos na aquisição dos resultados segue apresentada nos tópicos a seguir.

3.2.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro IR Prestige 21 (Shimadzu) utilizando o método das pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). Diluiu-se massas iguais de cada amostra em uma quantidade fixa de KBr com o objetivo de conferir maior confiabilidade à comparação dos espectros obtidos para os diferentes híbridos. A mistura foi macerada em cadinho de ágata até a obtenção de um pó fino e homogêneo, que foi prensado para formação de uma pastilha fina.

Os espectros foram obtidos nos modos de transmitância ou absorbância, com resolução de 2 cm^{-1} e registro de 16 varreduras da região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os resultados foram analisados no *software* Origin 9.0® e tratados no PeakFit® v4.12 a fim de ajustar regiões espectrais específicas e extrair informações mais precisas sobre a estrutura das amostras. Os ajustes mais fidedignos foram obtidos utilizando funções gaussianas, assumindo linha de base linear para pontos com intensidade desprezível e permitindo variações na largura, na posição e na intensidade das bandas.

3.2.2 – Termogravimetria (TG)

As curvas dos materiais híbridos descritos nos tópicos 3.1.3.1 a 3.1.3.3 foram obtidas em uma balança termogravimétrica TGA Q50 (TA Instruments), entre a temperatura ambiente e 800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min . As condições de análise envolveram a utilização de aproximadamente 10 mg de amostra, colocados em um cadinho de platina e com atmosfera dinâmica (fluxo de 60 mL/min) de argônio. Já as amostras descritas no tópico 3.1.3.4 foram analisadas em um analisador térmico Q600–SDT (TA Instruments), no mesmo intervalo de temperaturas, porém com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min).

O conjunto de dados foi tratado utilizando o *software* TA Universal Analysis® para obtenção de curvas derivadas da massa em função da temperatura (DTG). Em virtude

da sobreposição de sinais em algumas regiões dessas curvas, utilizou-se também o *software* PeakFit® para tratar os resultados, discriminar os eventos e identificar suas contribuições para a decomposição térmica global da amostra. O tratamento utilizou condições análogas às descritas para o ajuste dos espectros de FTIR.

3.2.3 – Difratometria de Raios X (DRX)

As análises por Difratometria de Raios X foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia (LNANO) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em um difratômetro D8 Advance (Bruker) e utilizando raios X gerados a partir da banda $K\alpha$ de átomos de Cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular (2θ) entre 3° e 50° , com passo de $0,03^\circ$ e tempo de medida de 1 s.

3.2.4 – Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas na Linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para a realização dos experimentos, o feixe de raios X produzido pelo acelerador de partículas é monocromatizado ($\lambda = 1,488 \text{ nm}$) por um monocromador de silício, colimado por um conjunto de fendas e focalizado na forma de um ponto muito pequeno.

As curvas de SAXS foram obtidas à temperatura ambiente, a partir de amostras em pó dos materiais híbridos e relacionam a Intensidade de Espalhamento, $I(q)$, da amostra com o Vetor de Espalhamento ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta$), que foi variado no intervalo $0,10 \leq q \leq 5,0 \text{ nm}^{-1}$. A distância entre o detector e a amostra foi de 448,3 mm, o tempo de coleta dos resultados foi ajustado de acordo com as características de cada híbrido e correções foram aplicadas para excluir as influências do compartimento de análise e da atenuação do espalhamento do híbrido.

3.2.5 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Silício (RMN ^{29}Si)

As análises por RMN ^{29}Si foram realizadas na Plataforma de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (IQ–UNESP), em Araraquara. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker Avance III HD 400WB, utilizando a técnica de rotação em

torno do ângulo mágico (MAS) para obter resultados quantitativos e combinando-a com a polarização cruzada (CPMAS) para registrar resultados qualitativos de alta resolução. A frequência de Larmor para o núcleo de silício (^{29}Si) foi de 59,59 MHz e os deslocamentos químicos foram registrados em relação ao Tetrametilsilano (TMS), considerado em 0 ppm.

As amostras em pó foram analisadas empregando-se uma sonda com rotor de zircônia (ZrO_2) com pulso de $101,2^\circ$, período de relaxamento de 150 s e alargamento de linha de 20,0 Hz aplicado após a Transformada de Fourier. Utilizou-se o *software* Peakfit[®] para ajustar a região espectral de interesse, separar os picos e estimar suas áreas com o objetivo de determinar o percentual de cada unidade de silício ($\%T^n$) e o grau de condensação (C_d) das estruturas inorgânicas presentes nas amostras.

3.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias de amostras em pó dos materiais híbridos foram obtidas no LNANO do CETENE utilizando o microscópio Quanta 200F (FEI), com corrente de 30 kV e em baixo vácuo. Previamente, as amostras foram metalizadas com um fino revestimento de ouro para melhor condução eletrônica e diferentes magnificações foram utilizadas para aquisição das micrografias, cujas aproximações variaram entre 700 e 30.000 vezes para obtenção de imagens com escalas de 1 a 200 μm .

3.2.7 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis)

Espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 5000 (Agilent) disponibilizado pela Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado no Laboratório de Nanotecnologia do CETENE. Amostras em pó dos materiais híbridos foram utilizadas para aquisição de espectros de absorção no intervalo entre 190 e 500 nm, com passo de 0,2 nm, taxa de varredura de 10 nm/min e com correção da linha de base a partir de um espectro obtido sem a presença da amostra no compartimento.

3.2.8 – Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

As análises de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente utilizando os espectrofluorímetros Fluorolog FL3-22 e Fluorolog FL3-21 (Horiba) disponibilizados, respectivamente, pelo Prof. Dr. Severino Alves Júnior (DQF-UFPE) e pelo Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut (FFCLRP-USP). O primeiro equipamento

foi utilizado para caracterização das amostras descritas nos tópicos 3.1.3.1 e 3.1.3.2, enquanto o segundo foi utilizado para análise dos demais híbridos. O Fluorolog FL3-21 é constituído por uma lâmpada de Xenônio com potência de 450 W, monocromador de excitação duplo, monocromador de emissão simples modelo TRIAX 320 e fotomultiplicadora Hamamatsu R928. O Fluorolog FL3-22 difere apenas por utilizar um monocromador de emissão duplo.

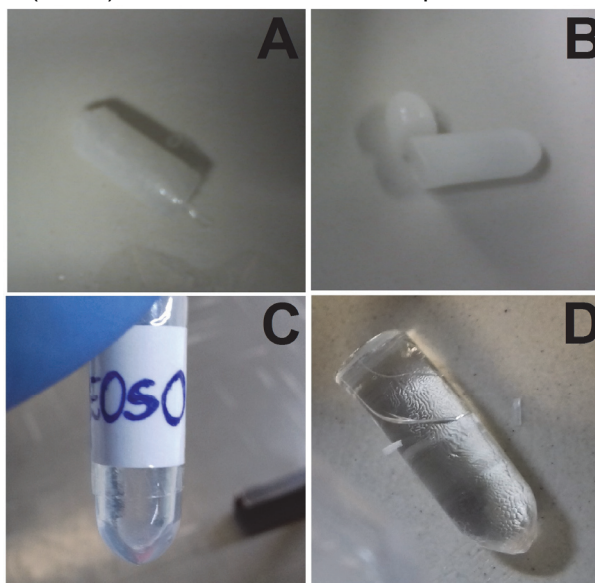
Antes do início das análises, realizou-se a calibração do equipamento quanto às posições dos monocromadores de emissão e excitação. Na sequência, os espectros de excitação foram obtidos monitorando a transição hipersensitiva dos íons Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{emi}} \cong 612 \text{ nm}$), enquanto o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) variava entre 250 e 500 nm. Os espectros de emissão, por sua vez, foram obtidos fixando um valor de λ_{exc} e monitorando a emissão no intervalo entre 550 e 720 nm. Os espectros de excitação foram corrigidos em relação à intensidade da lâmpada e à resposta do monocromador de excitação, enquanto os espectros de emissão foram corrigidos apenas em relação ao monocromador de emissão porque a posição espectral da lâmpada não varia no decorrer dessa análise.

Obteve-se também curvas de decaimento da emissão do estado $^5\text{D}_0$ utilizando uma lâmpada de Xe pulsada, com largura de banda de 3 μs . As intensidades de emissão foram registradas com um adiamento inicial (*“initial delay”*) de 0,05 ms no intuito de evitar a interferência de resquícios do pulso da lâmpada sobre os resultados. Os pontos das curvas de decaimento da emissão foram registrados com os *“delays”* sendo aumentados gradualmente ao passo de 0,05 ms até 5 ms, quando a intensidade da emissão é desprezível em relação à intensidade inicial. Diferentes λ_{exc} foram empregados para excitação das amostras e diferentes λ_{emi} foram monitorados a fim de obter o máximo de informações possíveis sobre os processos de emissão dos íons Eu^{3+} nos híbridos em análise.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato foram obtidas na forma de corpos monolíticos em tubos de polipropileno, como descrito no capítulo anterior. A Figura 7 mostra alguns dos monolitos obtidos nas diferentes etapas deste trabalho e destaca a mudança do aspecto opaco das amostras preparadas nas primeiras etapas (Figuras 7A-B), para o aspecto translúcido dos materiais estudados em fases mais avançadas do trabalho (Figuras 7C-D).

Figura 7: Imagens dos monolitos de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato com aspectos opaco (A e B) e translúcido (C e D) obtidos em diferentes etapas do trabalho.



Fonte: Autoria Própria (2019)

O ajuste nas condições de síntese e na composição dos híbridos possibilitou a evolução do aspecto óptico das amostras, que demonstraram boa translucidez mesmo na forma de monolitos espessos como os representados nas Figuras 7C-D. Filmes finos transparentes de híbridos com a composição dos monolitos representados nas Figuras 7A-B foram obtidos em trabalhos anteriores, de modo que pode-se esperar excelentes níveis de transparência para filmes finos com as composições otimizadas.

Os corpos monolíticos dos materiais híbridos foram macerados até que pós finos e homogêneos fossem obtidos. Estes, foram caracterizados pelas técnicas descritas no capítulo anterior e os resultados seguem discutidos nas seções 4.1 a 4.4, que foram organizadas de modo a isolar cada parâmetro experimental analisado com o objetivo de facilitar a discussão de suas influências sobre as características estruturais e as propriedades luminescentes dos materiais híbridos.

4.1 – Influência da composição da fase orgânica sobre a estrutura e a luminescência de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato

No decorrer desta seção, serão apresentados resultados de caracterizações estruturais e da fotoluminescência de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato com diferentes composições na fase orgânica. As amostras foram designadas PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA com base no polímero presente em suas estruturas e o estudo delas objetiva avaliar as possíveis modificações estruturais decorrentes das diferentes composições da fase orgânica e correlacioná-las com a luminescência exibida pelos materiais híbridos.

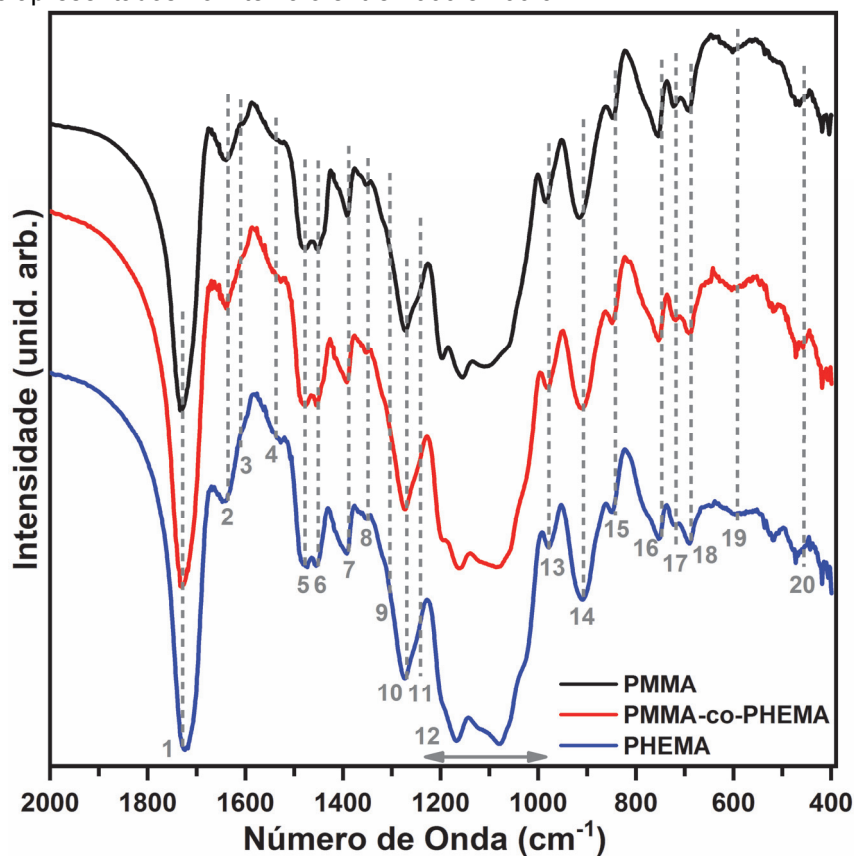
4.1.1 – Caracterização Estrutural

Os espectros de FTIR das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA são apresentados na Figura 8, na qual nota-se grande similaridade no perfil espectral dos três híbridos. Deve-se, no entanto, atentar a deslocamentos das posições das bandas e variações em suas intensidades relativas, pois estes parâmetros podem indicar diferenças estruturais entre os materiais. Os sinais com intensidade significativa foram enumerados na Figura 8 e suas atribuições seguem discriminadas na Tabela 6.

Os espectros das três amostras são “governados” por uma banda relativamente estreita e intensa, centrada em 1730 cm^{-1} (1: ligações $\text{C}=\text{O}$ em grupos carbonila) [105–107], e por um conjunto de bandas que se sobrepõem no intervalo $1225\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ (12: ligações nas estruturas derivadas da sílica) [108,109]. Os grupos carbonílicos presentes nas amostras são oriundos do alcóxido MPTS (precursor da fase inorgânica) e dos monômeros MMA / HEMA (precursores da fase orgânica), como pode ser visto na Figura A1 (p.152). Por sua vez, as estruturas derivadas da sílica são formadas pelas reações de hidrólise e condensação do MPTS.

Para analisar com maior precisão a banda dos grupos carbonílicos, ampliou-se o intervalo em que ela ocorre ($1660\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$) e notou-se a heterogeneidade de sua forma, que indica a sobreposição de componentes associadas a diferentes “tipos” de carbonilas na estrutura dos híbridos. Esta hipótese foi analisada por meio do ajuste da banda utilizando o *software* PeakFit®, procedimento embasado nos trabalhos de Bermudez e colaboradores [57,65] e que revelou a presença de pelo menos quatro componentes (Figura 9A-C) nesse intervalo dos espectros dos híbridos PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

Figura 8: Espectros de FTIR das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA obtidos no modo de transmitância e apresentados no intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} .



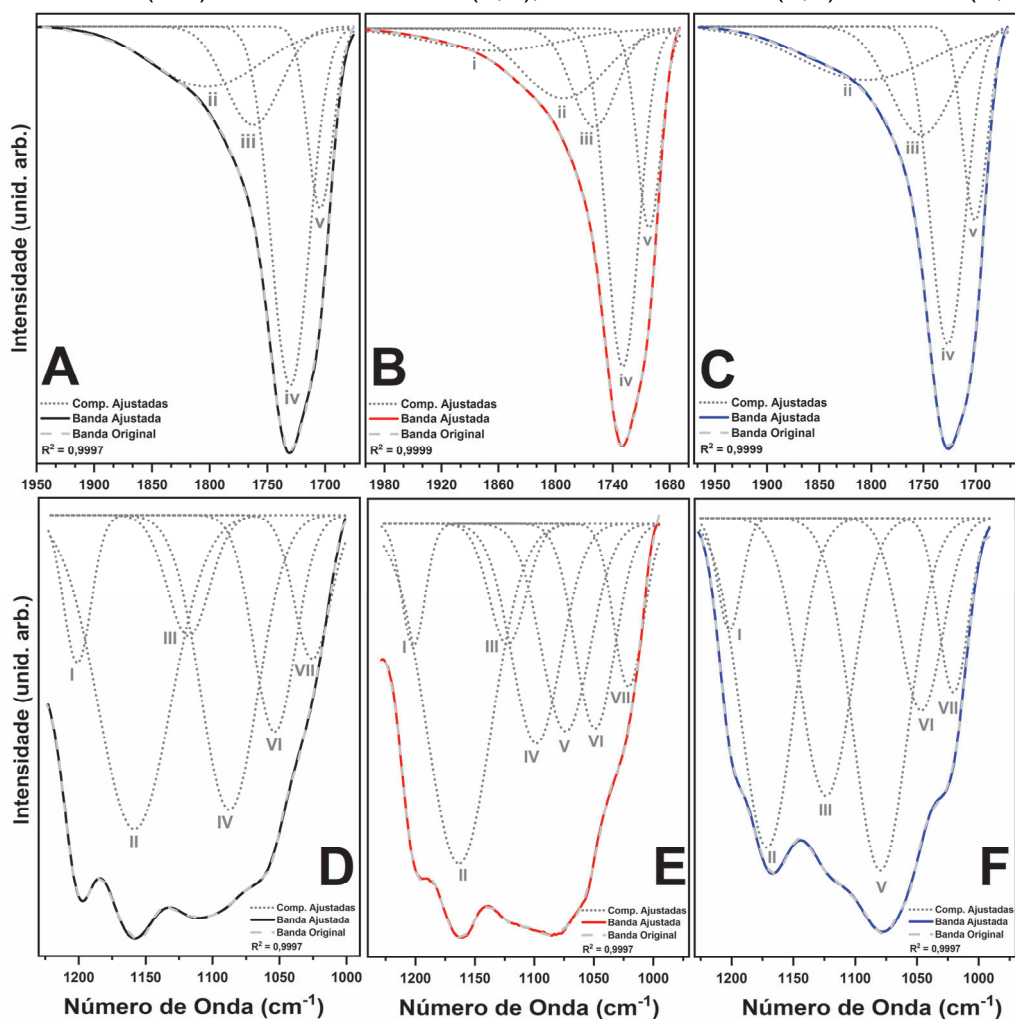
Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 6: Atribuição das bandas nos espectros das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

Banda		Posição	Atribuição	Banda		Posição	Atribuição
1	i	1863 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}-\text{O}-\text{C}}$ ^[110,111]	12	I	1202 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{C}}$ ^[106-109]
	ii	1800 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}-\text{O}-\text{C}}$ ^[110,111]		II	1164 cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ^[112]
	iii	1757 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ ^[113,114]		III	1121 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ ^[106-109]
	iv	1728 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ ^[113,114]		IV	1088 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ ^[106-109]
	v	1702 cm^{-1}	$\nu_{(\text{C=O})\dots\text{Eu}^{3+}}$ ^[113,114]		V	1076 cm^{-1}	$\nu_{\text{asSi}-\text{O}-\text{C}}$ ^[106-109]
2		1637 cm^{-1}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ^[105-107]		VI	1052 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ ^[106-109]
3		1612 cm^{-1}	$\nu_{(\text{C=O})\dots(\text{C}=\text{C})}$ ^[115]		VII	1022 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ ^[106-109]
4		1540 cm^{-1}	$\nu_{(\text{C=O})\dots(\text{C}=\text{C})}$ ^[115]	13		984 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{C}}$ ^[106-109]
5		1481 cm^{-1}	$\delta_{\text{asC}-\text{H}}$ ^[105]	14		914 cm^{-1}	$\delta_{\text{Si}-\text{OH}}$ ^[106-109]
6		1454 cm^{-1}	$\delta_{\text{asC}-\text{H}}$ ^[105]	15		849 cm^{-1}	$\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ ^[106-109]
7		1392 cm^{-1}	$\delta_{\text{sC}-\text{H}}$ ^[105]	16		755 cm^{-1}	$\nu_{\text{O}-\text{Si}-\text{O}}$ ^[106-109]
8		1352 cm^{-1}	$\nu_{\text{asC}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}}$ ^[105]	17		720 cm^{-1}	$\nu_{-\text{CH}_2-}$ ^[116,117]
9		1308 cm^{-1}	$\delta_{\text{Si}-\text{CH}_2}$ ^[105]	18		690 cm^{-1}	$\delta_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ ^[106-109]
10		1274 cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ^[112]	19		600 cm^{-1}	$\delta_{\text{O}-\text{Si}-\text{O}}$ ^[106-109]
11		1246 cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ^[112]	20		468 cm^{-1}	$\delta_{\text{O}-\text{C}-\text{C}}$ ^[108]

Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura 9: Ajuste das regiões espectrais em que ocorrem as bandas relativas às carbonilas (A-C) e às estruturas de silício (D-F) das amostras PMMA (A,D), PMMA-co-PHEMA (B,E) e PHEMA (C,F).



Fonte: Autoria Própria (2019)

A presença de mais de uma componente na banda analisada indica que há grupos carbonílicos com diferentes níveis de interação com seu ambiente químico nos materiais híbridos estudados, fato já reportado em diversos outros trabalhos da literatura [113,114].

O ajuste das bandas das três amostras revelou a presença de três componentes (iii: 1757 cm^{-1} , iv: 1728 cm^{-1} e v: 1702 cm^{-1}) associadas a carbonilas dos grupos éster das moléculas dos precursores orgânico e inorgânico. Com base nos trabalhos de Manuela Silva e colaboradores [113] e Carlos e colaboradores [114], é possível atribuir a componente de menor energia (v) a grupos carbonílicos aos quais íons Eu^{3+} estão coordenados, uma vez que a coordenação do dopante promove um decréscimo na energia associada à vibração desses grupos.

A componente iv, por sua vez, é associada as ligações $\text{C}=\text{O}$ de carbonilas da estrutura híbrida que não foram coordenadas pelo Eu^{3+} , enquanto a componente iii é

atribuída a grupos carbonílicos em monômeros remanescentes da síntese, que não foram polimerizados e, portanto, não interagem intensamente com a estrutura híbrida. Esses grupos são designados carbonilas “livres” e a vibração de suas ligações ocorre em energias mais elevadas por conta do maior número de graus de liberdade que essas moléculas dispõem [113,114]. Essa atribuição é corroborada por Sarmento e colaboradores [118], que obtiveram resultados idênticos para híbridos dopados com Li^+ .

Além das componentes associadas a carbonilas de ésteres metacrílicos (iii–v), todos os híbridos apresentam grupos anidrido $[\text{R}-(\text{O}=\text{C})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}']$ em sua estrutura, como atestado pelas componentes em 1863 (i) e 1800 cm^{-1} (ii) [110,111]. A formação desses grupos é comum em materiais sintetizados pela polimerização radicalar de monômeros metacrílicos como o MMA e o HEMA, tendo sido reportada para híbridos similares por Martínez e colaboradores [110].

Em relação ao intervalo que conjuga as bandas associadas a estruturas de silício (Figura 8, número 12), observa-se variação do perfil espectral quando a composição das amostras é modificada. É nítida a redução da intensidade relativa das bandas em 1202 cm^{-1} e 1164 cm^{-1} do espectro do híbrido PMMA ao PHEMA, enquanto as bandas em 1121 cm^{-1} e 1076 cm^{-1} são intensificadas. No intuito de analisar mais precisamente essa região, procedeu-se o ajuste do intervalo $1225\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ de modo análogo ao realizado por Fidalgo e colaboradores [119,120] e os resultados seguem apresentados na Figura 9D-F.

O ajuste revelou a presença de seis sinais sobrepostos na região espectral das amostras PMMA e PHEMA, enquanto sete bandas são observadas no espectro da PMMA-co-PHEMA. A atribuição (Tabela 8) confirma que as bandas são atribuídas aos modos de vibração de diversas estruturas de silício presentes na composição da fase inorgânica das amostras.

As bandas em 1121 cm^{-1} (III), 1088 cm^{-1} (IV), 1052 cm^{-1} (VI) e 1022 cm^{-1} (VII) são relativas ao estiramento das ligações Si–O–Si em grupos formados pelas reações de condensação [106–109]. A formação da rede inorgânica por grupos siliciosos também é atestada pela presença de bandas em 849 cm^{-1} (15), 755 cm^{-1} (16) e 690 cm^{-1} (18), que são associadas a outros modos de vibração (“*bendings*”) das ligações Si–O–Si.

A região espectral em discussão também é composta por bandas que indicam a incompletude das reações de condensação, sendo estas centradas em 1202 cm^{-1} (I:

Si–O–C), 1076 cm^{-1} (V: Si–O–C), 984 cm^{-1} (13: Si–O–C) e 913 cm^{-1} (14: Si–OH). Estes sinais sugerem a existência de moléculas dos precursores na estrutura do híbrido, fato comumente reportado na literatura [106,107] e atribuído à concorrência das reações de formação da estrutura do material híbrido (hidrólise, condensação e polimerização). Tal concorrência também é responsável pela presença de monômeros orgânicos não-polimerizados nas amostras, o que é indicado pela banda centrada em 1637 cm^{-1} (2), que é associada a ligações C=C [105–107].

Apesar das similaridades apresentadas, há diferenças significativas entre os espectros de FTIR, como a intensificação das bandas no intervalo entre 4000 e 2000 cm^{-1} , a tendência de deslocamento para menores energias das bandas no espectro da amostra PHEMA e a presença de bandas adicionais no espectro do híbrido PMMA-co-PHEMA.

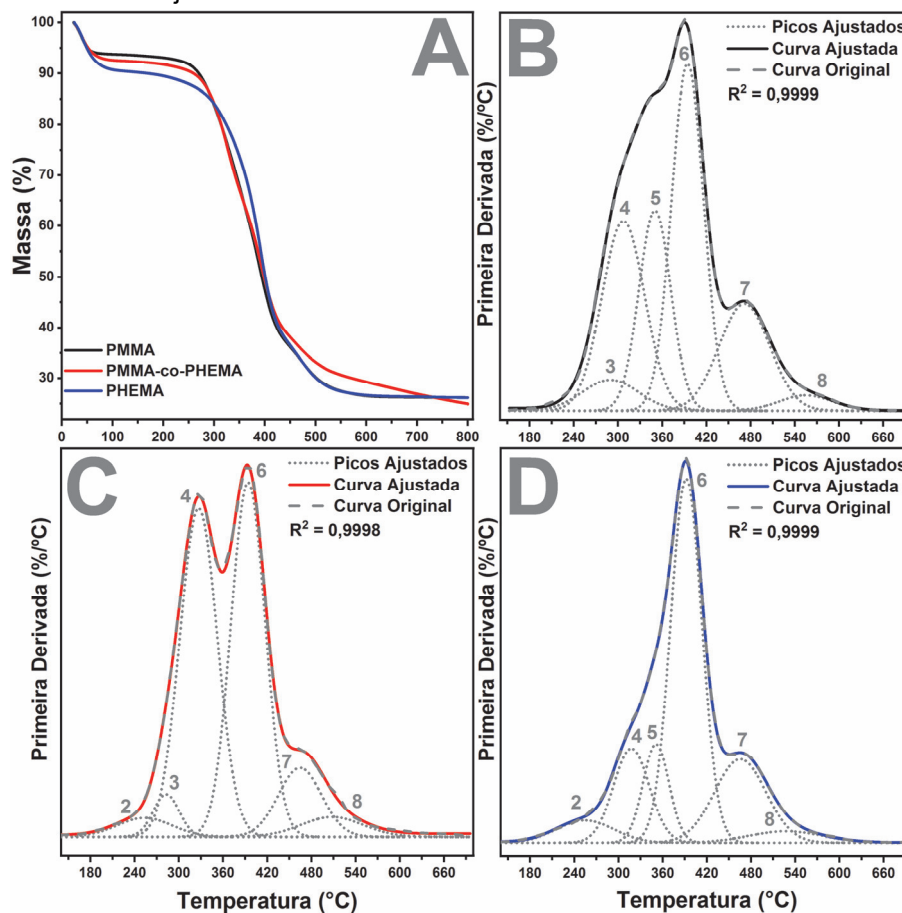
Entre 4000 e 2000 cm^{-1} (Figura A2, p.152), nota-se um largo conjunto de bandas, centrado em aproximadamente 3525 cm^{-1} , que é atribuído à vibração de ligações em grupos hidroxila (–OH) [105,106]. Esse conjunto é intensificado da amostra PMMA para a PHEMA devido à presença de uma hidroxila no monômero HEMA e à maior retenção de moléculas de água / solvente na estrutura dos híbridos contendo este composto. Assim, é possível inferir que as amostras PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentam maior caráter hidrofílico que a PMMA em virtude da presença marcante de hidroxilas em sua estrutura.

Ao comparar a posição energética das bandas nos espectros dos híbridos, nota-se uma tendência de deslocamento para menores energias no espectro da amostra PHEMA em relação às demais. Esse comportamento é associado à modificação da polaridade do polímero que compõe a fase orgânica, o que promove diferentes níveis de interação com o ambiente químico e, conseqüentemente, altera as energias dos modos vibracionais da estrutura híbrida.

Por fim, o ajuste dos intervalos espectrais que contêm as bandas de grupos C=O e Si–O–Si demonstrou uma componente adicional em ambas as regiões do espectro da amostra PMMA-co-PHEMA. Isto pode ser associado ao surgimento de estruturas derivadas das interações entre os dois monômeros presentes na composição da fase orgânica desse híbrido.

Análises por TG foram realizadas com o objetivo de avaliar o comportamento térmico das amostras estudadas e os resultados seguem apresentados na Figura 10. As curvas termogravimétricas evidenciam a presença de diferentes quantidades de

Figura 10: A: Curvas TG dos híbridos PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA obtidas da temperatura ambiente a 800 °C. B-D: Ajuste do intervalo entre 150 e 700 °C das curvas DTG.



Fonte: Autoria própria (2019)

moléculas que estabelecem interações fracas com a estrutura das amostras, o que é expresso nos percentuais de massa decompostos no primeiro evento térmico [87]. Este, ocorre da a temperatura inicial da análise até 120 °C e decompõe percentuais crescentes do híbrido PMMA (6,2 %) para o PHEMA (9,6 %). Os valores apresentados reiteram o maior caráter hidrofílico do polímero PHEMA, característica que promove a maior retenção de moléculas de solventes nas amostras que o contêm.

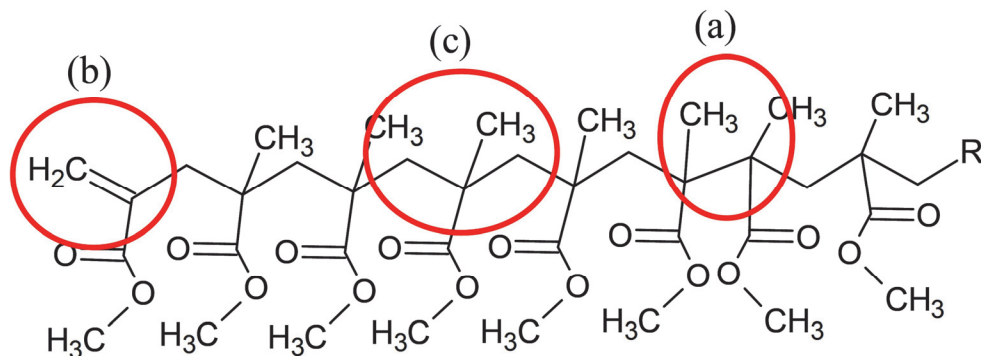
Após a conclusão do primeiro evento, as curvas TG apresentam patamares que indicam a estabilidade térmica dos híbridos no intervalo de temperaturas em que eles ocorrem. Na sequência, entre 150 e 600 °C, observou-se uma grande perda de massa associada à degradação de cadeias poliméricas e à remoção de moléculas de água formadas pela condensação de grupos silanol (Si-OH) da fase inorgânica. Esses fenômenos são expressos mais nitidamente nas curvas DTG, que são formadas pela sobreposição de vários eventos térmicos e apresentam perfis muito diferentes entre os híbridos estudados. Essa variação é induzida pela formação de cadeias poliméricas

distintas na estrutura dos materiais e foram analisadas por meio do ajuste das curvas DTG. Os resultados são apresentados nas Figuras 10B-D.

A literatura [121–123] relata que a decomposição térmica de polímeros do grupo metacrilato sintetizados por polimerização radicalar ocorre em etapas que seguem mecanismos de despolimerização nos quais as cadeias poliméricas são degradadas pela quebra das ligações que unem seus monômeros. Esse processo obedece ao ordenamento energético das ligações quebradas e, assim, os monômeros unidos por ligações menos intensas são removidos em temperaturas mais baixas e os unidos por ligações mais fortes são degradados em temperaturas mais elevadas.

A existência de diferentes grupos nas cadeias poliméricas das amostras ocorre em virtude dos mecanismos da etapa de terminação da polimerização radicalar [122]. A estrutura de um segmento da cadeia do polímero PMMA, representada na Figura 11 segundo o modelo proposto por Carvalho [124], ilustra essa discussão ao destacar diferentes unidades monoméricas com ligações “cabeça-cabeça” (a), grupos vinílicos (b) e ligações “cabeça-cauda” (c).

Figura 11: Segmento de uma cadeia de PMMA no qual são destacadas as conexões “cabeça-cabeça” (a), entre grupos com terminações vinílicas (b) e “cabeça-cauda” (c).



Fonte: Adaptação de Carvalho [106]

As ligações “cabeça-cabeça” (a) são formadas quando a etapa de terminação ocorre por combinação e têm energias de dissociação mais baixas que as demais por conta do impedimento estérico e dos efeitos indutivos promovidos pela proximidade dos grupos ésteres vicinais. Já os grupos com terminações vinílicas (b) são formados por desproporcionamento e têm sua estabilidade térmica diminuída porque uma ligação C–C em posição β a uma insaturação apresenta energia de dissociação menor do que na ausência das ligações π . Por fim, os grupos com ligações “cabeça-cauda” (c) são mais estáveis por não apresentarem impedimento estérico ou insaturações que

diminuem a energia de dissociação de suas ligações. Cadeias regulares são formadas majoritariamente por essas ligações [121,122].

Por meio do ajuste das curvas DTG, realizado em procedimento análogo ao feito em vários trabalhos da literatura [125–127], parâmetros como a temperatura de maior taxa de decomposição de massa ($T_{m\acute{a}x}$) e o percentual de massa decomposta ($\%M_d$) em cada evento térmico foram obtidos. Os valores seguem apresentados na Tabela A1 (p.153) para as três amostras analisadas.

Nas curvas DTG, os eventos térmicos 2 ($T_{m\acute{a}x} \cong 253\text{ }^{\circ}\text{C}$) e 3 ($T_{m\acute{a}x} \cong 286\text{ }^{\circ}\text{C}$) são decorrentes da despolimerização por quebra de ligações “cabeça-cabeça” entre as unidades monoméricas que compõem as cadeias poliméricas. O evento 2 ocorre apenas nas amostras que contêm PHEMA, o que indica que há uma relação entre o evento e a decomposição das cadeias desse polímero. Por outro lado, o evento 3 é característico apenas dos híbridos que contêm PMMA e sua ocorrência em $T_{m\acute{a}x}$ mais elevadas indicam maior estabilidade das ligações “cabeça-cabeça” nesse polímero. A curva DTG da amostra PMMA-co-PHEMA, por sua vez, apresenta ambos os eventos térmicos e reitera o padrão do espectro de FTIR, que apresentou bandas adicionais nos intervalos espectrais das carbonilas e das estruturas derivadas da sílica [123].

O evento 4 ($T_{m\acute{a}x} \cong 317\text{ }^{\circ}\text{C}$), presente nas curvas DTG de todas as amostras, é promovido pela cisão das conexões que envolvem grupos com terminações vinílicas, enquanto os eventos 5 ($T_{m\acute{a}x} \cong 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) e 6 ($T_{m\acute{a}x} \cong 393\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorrem em virtude da decomposição de grupos “cabeça-cauda” [123]. Os valores de $\%M_d$ indicam que as cadeias poliméricas das amostras PMMA e PHEMA são formadas principalmente por conexões “cabeça-cauda”, cuja decomposição representa ~38 % da massa de ambas as amostras. Por outro lado, as conexões menos estáveis (ligações “cabeça-cabeça” e terminações vinílicas) são predominantes na fase orgânica da amostra PMMA-co-PHEMA, representando ~31,8 % da massa decomposta.

Assim, pode-se afirmar que a utilização do copolímero influenciou negativamente as propriedades térmicas do sistema e diminuiu o percentual de cadeias poliméricas regulares. Ademais, os resultados demonstram que a amostra PMMA é a de maior estabilidade térmica e apresenta a fase orgânica com composição mais homogênea.

Os eventos 7 ($T_{m\acute{a}x} \cong 468\text{ }^{\circ}\text{C}$) e 8 ($T_{m\acute{a}x} \cong 530\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorrem em temperaturas mais elevadas das curvas DTG. Ambos os sinais são associados à remoção de moléculas de água formadas pela condensação de estruturas derivadas da sílica que compõem a fase inorgânica dos híbridos. Esse processo é frequente quando sílicas preparadas

pelo processo sol-gel são expostas a temperaturas elevadas, como demonstrado nos trabalhos de Carvalho e colaboradores [128] e Brinker e colaboradores [129]. O $\%M_d$ dos eventos térmicos em discussão é similar para as amostras PMMA e PHEMA (~13,1%), enquanto a PMMA-co-PHEMA apresenta valor mais baixo (~9,2%).

O percentual de resíduo à 800 °C é idêntico nas três amostras (~26%), atestando a similaridade do conteúdo inorgânico dos híbridos estudados. Contudo, os perfis das curvas DTG a partir de 600 °C são consideravelmente distintos. Enquanto as amostras PMMA e PHEMA são estáveis, com patamares bem definidos entre 600 e 800 °C, a decomposição da amostra PMMA-co-PHEMA nesse intervalo é contínua e persiste após o término da análise. Esse comportamento foi estudado utilizando os resíduos das análises por TG para aquisição de curvas isotérmicas (30 minutos de análise à 800 °C) e de espectros de FTIR.

As curvas apresentadas na Figura A3 (p.153) foram utilizadas para determinar o percentual de resíduo decomposto no decorrer da análise isotérmica ($\%M_{800^\circ C}$) e os valores obtidos são apresentados na Tabela A2 (p.154). Os resultados demonstram a menor estabilidade térmica à 800 °C do resíduo da amostra PMMA-co-PHEMA, uma vez que a taxa de decomposição dessa amostra é maior que as dos demais resíduos. Enquanto 5,3 % da massa do resíduo da amostra PMMA-co-PHEMA é decomposto em 30 minutos de análise, apenas 1,5 % e 0,4 % das amostras PMMA e PHEMA, respectivamente, são degradados. Assim, os valores de $\%M_{800^\circ C}$ reafirmam que a utilização de um copolímero na amostra PMMA-co-PHEMA reduziu a estabilidade térmica do híbrido a temperaturas elevadas.

O aspecto de cinzas observado nos resíduos das amostras após as análises por termogravimetria não era esperado porque a composição hipotética do resíduo (óxido de európio e sílica) deveria ter a aparência de um pó branco. A distinção foi associada à presença de matéria orgânica carbonizada nos resíduos e, para analisar essa hipótese, obteve-se espectros de FTIR.

Os espectros, representados na Figura A4 (p.154), são governados por um conjunto de bandas sobrepostas no intervalo 1250–950 cm^{-1} , as quais são atribuídas a estruturas de silício condensadas pela exposição a temperaturas elevadas [106–109]. É também notória a presença de bandas em 3460 cm^{-1} (ν_{Si-OH}), 964 cm^{-1} (ν_{Si-O-C}), 800 cm^{-1} ($\nu_{Si-O-Si}$) e 465 cm^{-1} (ν_{O-C-C}), indicativos de estrutura constituída por uma rede de sílica à qual resquícios de grupos orgânicos e silanol permanecem ligados [129,130]. No entanto, a ausência da banda relativa a grupos C=O (1730 cm^{-1})

¹), que era a mais intensa nos espectros das três amostras, confirma a decomposição da maior parte das cadeias poliméricas durante a análise termogravimétrica.

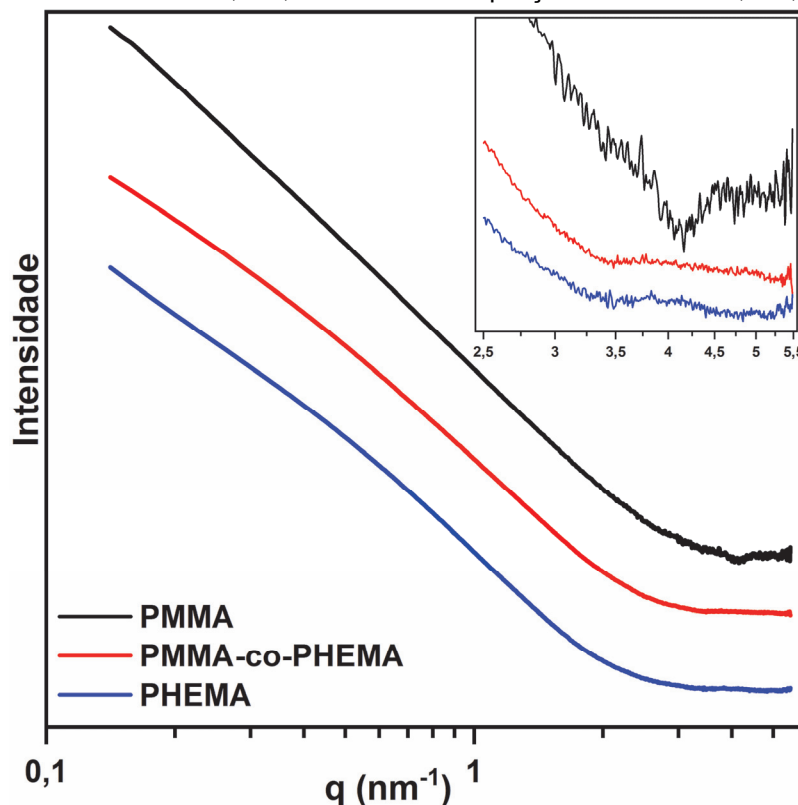
Por fim, o comportamento térmico dos híbridos estudados também foi avaliado pela determinação das temperaturas nas quais 10 % ($T_{0,1}$) e 50 % ($T_{0,5}$) da massa de cada amostra foram decompostos. Estes parâmetros são apresentados na Tabela A2 (p.154), na qual é notória uma tendência decrescente dos valores de $T_{0,1}$ do híbrido PMMA (~270 °C) para o PHEMA (~167 °C). Tal variação pode ser atribuída ao maior percentual de moléculas adsorvidas na estrutura da amostra com caráter hidrofílico, tendo em vista que estas moléculas são removidas em temperaturas mais baixas. O padrão seguido pelos valores de $T_{0,1}$ ratifica a discussão das curvas TG e reitera a influência dessas moléculas sobre o comportamento térmico dos híbridos.

Este fator, no entanto, deixa de ser dominante quando o percentual de massa decomposta é maior, como em $T_{0,5}$. Os valores deste parâmetro são aumentados da amostra PMMA (~394 °C) para a PHEMA (~400 °C), indicando que a taxa de degradação entre 10 % e 50 % da massa das amostras é menor para o híbrido com o polímero hidrofílico. Pode-se então inferir que a amostra PHEMA é menos estável até ~300 °C por conta dos maiores percentuais de solvente e de grupos “cabeça-cabeça” em sua estrutura. Contudo, após os processos associados a esses grupos, o híbrido é mais estável em virtude da maior presença de conexões “cabeça-cauda” e do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre suas cadeias, o que é possível devido à presença de um grupo hidroxila (–OH) na molécula do monômero HEMA.

A caracterização estrutural das amostras em estudo também foi realizada com a obtenção das curvas de SAXS apresentadas na Figura 12. Essa técnica é de grande utilidade para análise de materiais que tenham diferenças significativas de densidade eletrônica em sua estrutura, como materiais bifásicos. Este é o caso dos híbridos Eu^{3+} : siloxano–polimetacrilato, formados por uma fase inorgânica composta por estruturas de silício ($Z = 14$) e oxigênio ($Z = 8$) com densidades eletrônicas superiores às cadeias poliméricas que compõem a fase orgânica e são formadas por átomos de carbono ($Z = 6$), hidrogênio ($Z = 1$) e oxigênio. Assim, as estruturas inorgânicas do material atuam como “objetos” espalhadores de raios X que podem ser caracterizados por SAXS quanto a seus tamanho, forma e organização espacial [131–133].

Há uma relação de proporcionalidade inversa entre o vetor de espalhamento (q) e o tamanho dos centros espalhadores (estruturas da fase inorgânica) que promovem

Figura 12: Curvas de SAXS em escala logarítmica (log-log) dos híbridos PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentadas no intervalo 0,1–5,5 nm⁻¹. *Inset:* Ampliação do intervalo 2,5–5,5 nm⁻¹ das curvas.



Fonte: Autoria Própria (2019)

o espalhamento, como pode ser visto na Equação 4. Em valores mais altos de q , as curvas fornecem informações sobre pequenas partículas derivadas da sílica que são comumente designadas fractais elementares. Por sua vez, a região de baixos valores de q contém informações sobre partículas grandes, denominadas “clusters” fractais, que são formados pela aglomeração dos fractais elementares [133]. Como as curvas de SAXS apresentadas na Figura 12 foram obtidas no intervalo $0,14 < q < 5,48 \text{ nm}^{-1}$, tem-se a possibilidade de analisar o espalhamento promovido por partículas com dimensões entre 1,1 nm e 44,9 nm, aproximadamente.

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{Eq. 4})$$

d = tamanho do centro espalhador

q = vetor de espalhamento

O segmento das curvas que obedece a condição R_g . $q < 1$ é designada Região de Guinier e a análise dessa parte das curvas de SAXS pode fornecer parâmetros associados ao tamanho dos clusters fractais que compõem o material, como o raio de

giro (grandeza relacionada com o diâmetro dos centros espalhadores) [133,134]. As curvas da Figura 12, no entanto, não apresentam nenhum segmento que satisfaça a condição da Região de Guinier, de modo que não foi possível estimar o tamanho das estruturas que compõem a fase inorgânica do híbrido.

Na parte intermediária das curvas de SAXS, conhecida como Região de Porod, há um grande decréscimo na intensidade de espalhamento e o perfil dessa região é dependente da fractalidade das estruturas que compõem a fase inorgânica [133,134]. Em curvas logarítmicas, o módulo da declividade da Região de Porod é equivalente à dimensão fractal das partículas (d_f). Este parâmetro é utilizado para distinguir massas fractais (estruturas ramificadas, com vazios intersticiais e aspecto rugoso em toda sua extensão), superfícies fractais (estruturas com núcleos densos e rugosidade restrita à superfície) e superfícies regulares (estruturas densas em toda sua extensão e sem rugosidade). Com base na declividade da Região de Porod, tem-se que:

- $1 \leq d_f \leq 3$: massas fractais
- $3 \leq d_f \leq 4$: superfícies fractais
- $d_f = 4$: superfície regular (lisa)

A partir de ajustes lineares da região de Porod das curvas de SAXS (Figura A5, p.155), extraiu-se os parâmetros que seguem apresentados na Tabela 7. Observa-se a existência de uma única reta em todo o intervalo da curva da amostra PMMA, o que indica a igualdade dos valores de d_f de todas as partículas que compõem o sistema, desde os fractais elementares aos *clusters* de sílica. O valor deste parâmetro (3,56) mostra que o híbrido PMMA tem estruturas inorgânicas formadas por superfícies fractais, ou seja, núcleos densos com superfície rugosa.

Tabela 7: Parâmetros extraídos das regiões de Porod e de Bragg das curvas de SAXS das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

	Região de Porod				Região De Bragg	
	Segmento 1		Segmento 2		$q_{m\acute{a}x}$ (nm ⁻¹)	d_m (Å°)
	q (nm ⁻¹)	d_f	q (nm ⁻¹)	d_f		
PMMA	0,16 – 0,45	3,56	0,45 – 2,07	3,56	4,52	13,9
PMMA-co-PHEMA	0,14 – 0,38	2,60	0,46 – 1,90	3,33	3,76	16,7
PHEMA	0,13 – 0,45	2,64	0,46 – 1,72	3,35	3,83	16,4

Fonte: Autoria Própria (2019)

Por outro lado, o ajuste da região de Porod das curvas das amostras PMMA-co-PHEMA e PHEMA requereu a divisão do intervalo em dois segmentos. No segmento 2, os valores de q são característicos de partículas com dimensões entre 3,0 e 14 nm, as quais formam superfícies fractais com valores de d_f idênticos nas duas amostras. Esse resultado indica a formação de superfícies com rugosidade similar. O segmento 1, por sua vez, é decorrente do espalhamento promovido por *clusters* de sílica com tamanhos entre 14,0 e 47,2 nm, formados pela aglomeração esparsa das partículas elementares e classificados como massas fractais. Os valores de d_f indicam que os *clusters* das amostras PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentam um grau considerável de rugosidade em toda sua extensão, desde a parte interna à superfície.

Os valores de d_f apresentados na Tabela 7 denotam diferenças na fractalidade das maiores estruturas inorgânicas dos híbridos compostos pelos polímeros PMMA e PHEMA. Essa variação indica que o caráter hidrofílico do PHEMA altera o processo de aglomeração das partículas elementares e modifica o grau de compactação dos *clusters* de sílica, fazendo com que estes sejam caracterizados como massas fractais. Eventualmente, essa alteração poderá modificar as propriedades luminescentes do Eu^{3+} , tendo em vista a influência da morfologia do material e do ambiente químico dos íons emissores sobre a luminescência de materiais híbridos.

Nas curvas de SAXS, a parte com os maiores valores de q é designada Região de Bragg e contém informações sobre a distância entre os centros espalhadores de raios X [133,134]. A formação de patamares com intensidades de espalhamento baixas é notória nesse trecho das curvas das três amostras. Essa tendência, reportada também por Carvalho e colaboradores [128], indica homogeneidade na distribuição da densidade eletrônica do material quando partículas menores que o tamanho equivalente ao início do patamar são analisadas. Assim, pode-se associar o surgimento dos patamares à dimensão em que não é possível analisar o conjunto de estruturas inorgânicas dispersas na matriz polimérica, mas apenas as fases isoladas.

Em sistemas amorfos com organização local, a presença de um pico difuso na Região de Bragg é comumente observada e este sinal é associado à distância média entre as estruturas inorgânicas dispersas na matriz polimérica (d_m) [128]. Apesar de não ser aparente quando as curvas de SAXS são apresentadas no intervalo completo, observa-se um pico de baixa intensidade quando o intervalo $2,5 \leq q \leq 4,8 \text{ nm}^{-1}$ é ampliado (*inset* da Figura 12). O valor de q no máximo do pico ($q_{\text{máx}}$) de cada curva

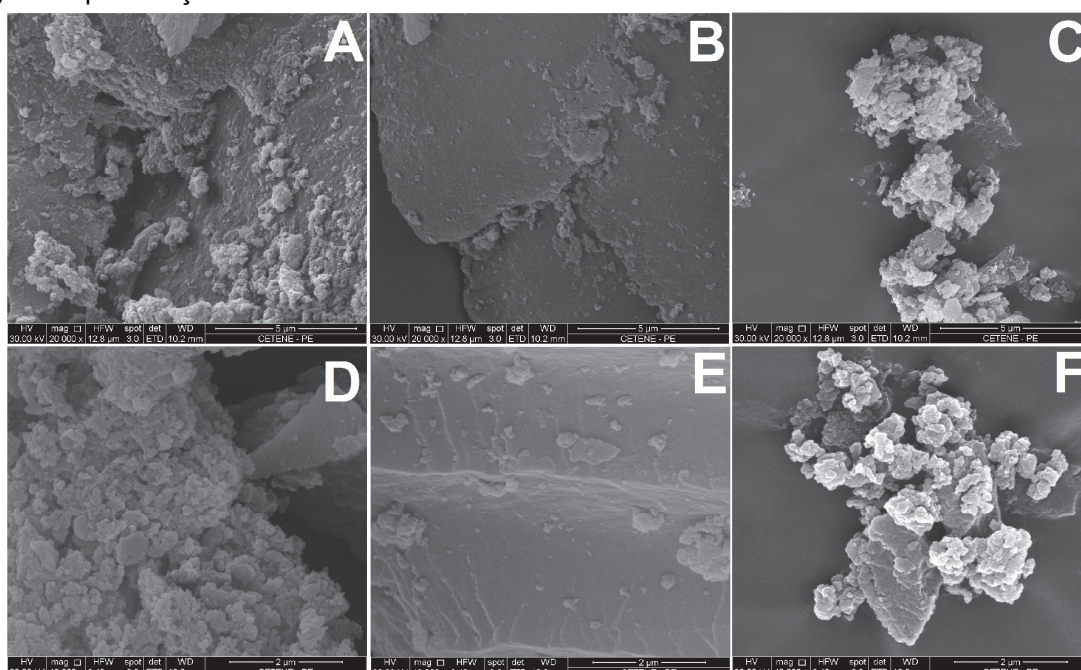
foi utilizado para calcular a d_m dos híbridos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

A amostra PMMA é a que apresenta a menor d_m (13,9 Å), enquanto as PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentam d_m maiores e muito similares entre si (16,7 e 16,4 Å). A maior separação entre as estruturas inorgânicas pode ser atribuída à mudança na composição da fase orgânica dos materiais híbridos, que passou a ser constituída por um polímero que forma cadeias mais longas. Isto é ilustrado na Figura A1 (p.152), em que a estrutura dos monômeros MMA e HEMA é representada. Enquanto no MMA o grupo metacrilato liga-se a um $-\text{CH}_3$, no HEMA a ligação é com o grupo $-\text{CH}_2-\text{OH}$, de modo que a influência do grupo ligante desta molécula pode induzir a formação de cadeias poliméricas mais longas.

O modelo estrutural proposto por Carvalho e colaboradores [128] para híbridos siloxano-PMMA define que as cadeias poliméricas atuam como conectores entre as estruturas inorgânicas e, assim, quanto mais longas as cadeias, maior a distância entre os centros espalhadores de raios X. Assim, de acordo com o modelo citado, é coerente associar o crescimento nos valores de d_m à formação de cadeias poliméricas mais longas nas amostras com PHEMA em sua composição.

A Figura 13 apresenta micrografias das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA obtidas por MEV e utilizando diferentes níveis de aproximação para registrar

Figura 13: Micrografias obtidas por MEV dos híbridos PMMA (A,D), PMMA-co-PHEMA (B,E) e PHEMA (C,F) com aproximações entre 20000 e 80000 vezes.



Fonte: Autoria própria (2019)

imagens com escalas de 5 μm (Figura 13A-C) e 2 μm (Figura 13D-F). As micrografias mostram que a morfologia dos híbridos é condizente com a de uma matriz polimérica na qual estruturas inorgânicas foram dispersas e formaram aglomerados. Relatos similares presentes na literatura [135–137] confirmam essa atribuição.

A amostra PMMA, cuja fase inorgânica é formada por partículas elementares e *clusters* classificados como superfícies fractais, apresenta aspecto rugoso devido à formação de aglomerados sobre a superfície da matriz. A aglomeração fica evidente na análise da micrografia mais ampliada (Figura 13D), que evidencia uma morfologia disforme, desordenada, caracterizada pela variação do relevo superficial do híbrido e pela existência de espaços intersticiais consideráveis.

Por sua vez, a amostra PMMA-co-PHEMA tem morfologia predominantemente lisa, similar a um “bloco” denso e com superfície pouco irregular. Entretanto, alguns aglomerados disformes são notórios em sua superfície. Já a morfologia da amostra PHEMA é marcada pela presença de grandes aglomerados rugosos e com amplos espaços intersticiais internos. A tonalidade mais clara de algumas estruturas é notória na micrografia com escala 2 μm (Figura 13F) e atribuída a suas maiores densidades eletrônicas, que podem ser compostas pela agregação de *clusters* de sílica. Ademais, essa variação de tonalidade indica desorganização do sistema e formação de estruturas menos compactas na amostra PHEMA em relação às demais.

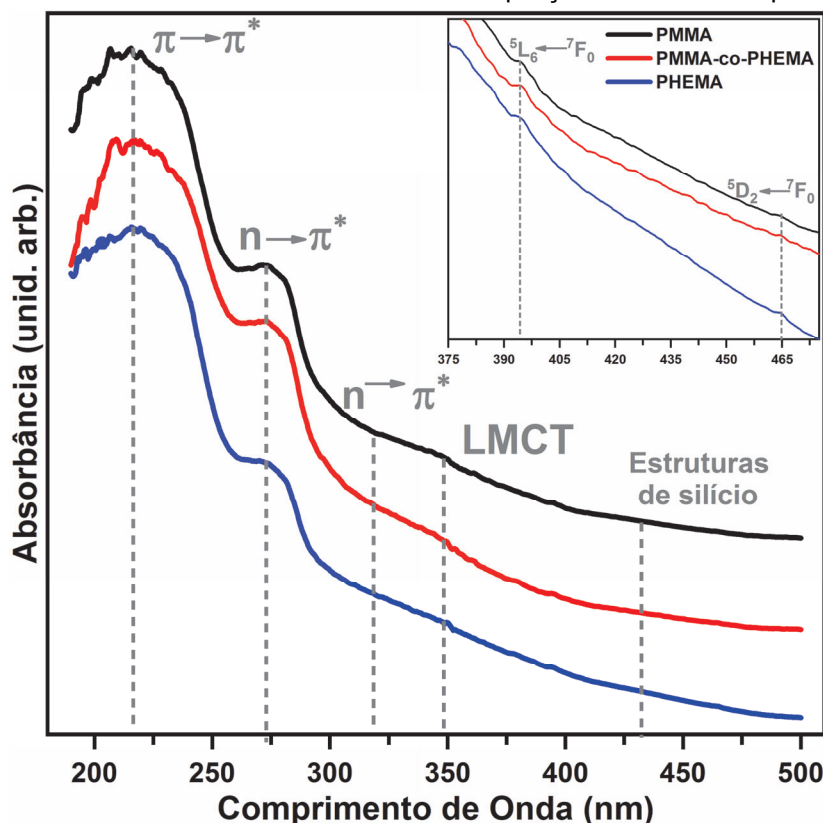
Nunes e colaboradores [28] observaram, em um trabalho com híbridos *amidosils*, que a formação de estruturas com morfologias diferentes modificou as características de emissão das amostras. Assim, a variação das morfologias predominantemente lisa (PMMA-co-PHEMA), rugosa (PMMA) ou muito rugosa (PHEMA) deve ser considerada um dos fatores que podem influenciar a luminescência dos híbridos estudados neste trabalho.

4.1.2 – Fotoluminescência

O estudo da luminescência das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA foi realizado por meio de espectros de absorção, excitação e emissão, além de curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$.

Os espectros de absorção apresentados na Figura 14 demonstram perfis muito similares para os três híbridos. No intervalo analisado (190–500 nm), a banda mais intensa tem baricentro em ~ 214 nm e é atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de carbonilas e

Figura 14: Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentados no intervalo 190–500 nm. *Inset:* Ampliação do intervalo espectral 375–475 nm.



Fonte: Autoria Própria (2019)

de grupos C=C presentes nas cadeias poliméricas dos híbridos [138,139]. Nos grupos carbonílicos também ocorrem transições $n \rightarrow \pi^*$, que originam as bandas centradas em ~273 nm e ~320 nm [138,139]. Esse tipo de transição é comumente observado em ~280 nm para carbonilas não conjugadas a grupos C=C, de modo que a primeira banda $n \rightarrow \pi^*$ pode ser atribuída às carbonilas de unidades monoméricas com conexões “cabeça-cabeça” e “cabeça-cauda” na fase orgânica dos híbridos.

Por sua vez, as carbonilas de grupos com terminações vinílicas são conjugadas a uma ligação C=C. Este tipo de conjugação, segundo Pavia e colaboradores [139], promove o deslocamento das bandas referentes a grupos carbonílicos para maiores comprimentos de onda, de modo que o surgimento de uma banda menos intensa e centrada em ~320 nm nos espectros de absorção das três amostras pode ser atribuído às transições $n \rightarrow \pi^*$ de grupos (O=C)–(C=C) [138,139].

Apesar de sua baixa intensidade, nota-se também uma banda centrada em torno de 350 nm nos espectros das três amostras, sendo esta associada à transferência de carga dos ligantes para os íons Eu^{3+} (LMCT) em processos que ocorrem comumente em materiais dopados [140,141]. Nesses processos, um elétron é transferido de um

nível de energia dos ligantes para um nível do dopante, reduzindo momentaneamente o Eu^{3+} a Eu^{2+} e formando um “buraco” (posição que deveria ser ocupada pelo elétron) na estrutura eletrônica dos ligantes [142,143]. De acordo com Dorenbos [142], após a relaxação da estrutura eletrônica da matriz, o elétron retorna ao “buraco” e isto libera a energia necessária para excitar o íon Eu^{3+} .

A natureza do fenômeno de transferência de carga ligante $\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ faz com que interações entre a matriz e o dopante sejam necessárias para sua ocorrência. Assim, pode-se inferir que a presença da banda LMCT nos espectros dos três híbridos é um indício de que os íons dopante e a matriz apresentam interações consideráveis nos materiais híbridos estudados [144].

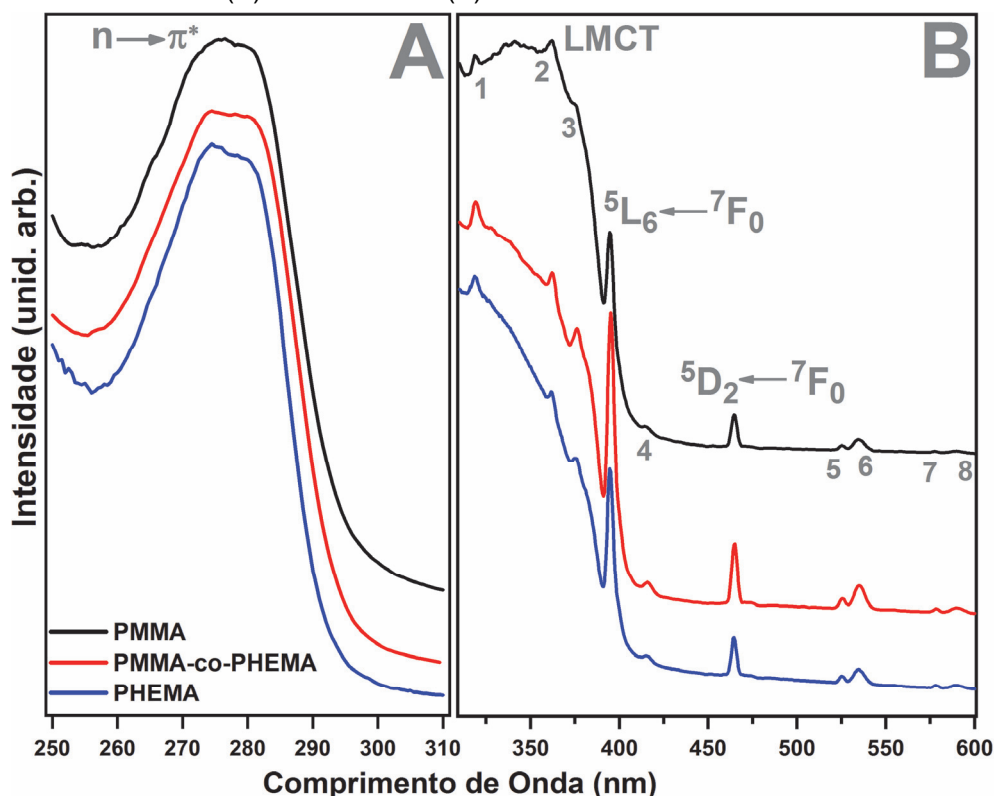
Por sua vez, a absorção por parte das estruturas de silício que compõem a fase inorgânica dos híbridos é observada na forma de uma banda com intensidade muito baixa e centrada em aproximadamente 425 nm [145]. A intensidade muito baixa dessa banda se comparada às demais enfatiza o papel preponderante da fase orgânica para a absorção de radiação no UV-Vis por parte dos híbridos estudados nesse trabalho.

Além dos sinais relacionados à matriz híbrida e às interações Eu^{3+} –ligantes, a ampliação dos intervalos 385-405 nm e 455-475 nm demonstra, respectivamente, a presença de bandas estreitas associadas às transições $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (~395 nm) e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (~464 nm). Essas transições 4f–4f ocorrem entre níveis eletrônicos dos íons Eu^{3+} [146] e a baixíssima intensidade com a qual elas ocorrem indica que a absorção direta do dopante é muito menos significativa para esses híbridos do que os processos de absorção que envolvem a matriz [144].

Os espectros de excitação apresentados na Figura 15 foram obtidos no intuito de analisar a relação entre os processos de absorção da matriz e a excitação dos íons Eu^{3+} incorporados aos híbridos. A aquisição dos espectros foi realizada monitorando a transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} (em ~612 nm) e os resultados foram divididos em dois intervalos (A: 250–310 nm e B: 310–600 nm) em virtude da grande diferença de intensidade entre as bandas nessas regiões.

A presença, em ~276 nm, de uma banda larga associada a transições $n \rightarrow \pi^*$ de grupos carbonílicos (C=O) [138,139] é notória na parte A dos espectros de excitação das três amostras. A intensidade elevada dessa banda tornou necessária a separação dos intervalos espectrais, uma vez que a apresentação do intervalo completo faria com que os detalhes da parte B fossem omitidos pela escala adotada.

Figura 15: Espectros de excitação das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentados nos intervalos 250–310 nm (A) e 310–600 nm (B).



Fonte: Autoria própria (2019)

O fato de uma transição relacionada a grupos presentes na fase orgânica ser a mais intensa nos três espectros indica que a forma mais eficiente para excitar os íons Eu^{3+} é a sensibilização. Esse processo ocorre pela transferência de energia dos ligantes para o dopante por mecanismos não-radiativos e pode ser explicado pelas teorias de Förster [147] ou de Dexter [148], que fazem uso, respectivamente, das interações dipolo-dipolo e das interações multipolares para descrever a sensibilização [149]. Em materiais híbridos, segundo Lima e colaboradores [149], a sensibilização é descrita com maior precisão pelo mecanismo de Dexter e, nas amostras estudadas neste trabalho, a transferência ocorre diretamente da matriz para o Eu^{3+} [87].

A quantidade de íons dopante excitados por sensibilização é muito maior do que seria possível ocorrer por absorção direta do Eu^{3+} em virtude do baixo coeficiente de extinção desse íon. Assim, a intensidade elevada da banda em ~ 276 nm é explicada pela alta absorptividade molar das carbonilas que atuam como ligantes e pela eficiência do mecanismo de sensibilização por meio do qual ocorre a transferência de energia das matrizes híbridas PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA para o Eu^{3+} .

A posição e o perfil da banda de transições $n \rightarrow \pi^*$ são muito similares nos três espectros, sendo perceptível a presença de duas componentes em ~ 274 nm e ~ 280

nm. A análise de espectros de emissão obtidos com excitação nas duas componentes (resultados não apresentados) indica que ambos os sinais são associados a grupos idênticos, tendo em vista a similaridade dos parâmetros obtidos. Esse comportamento sugere que as duas componentes são relativas à sítios de coordenação do Eu^{3+} com pequenas diferenças entre si, como esperado para híbridos amorfos preparados pelo processo sol-gel [54].

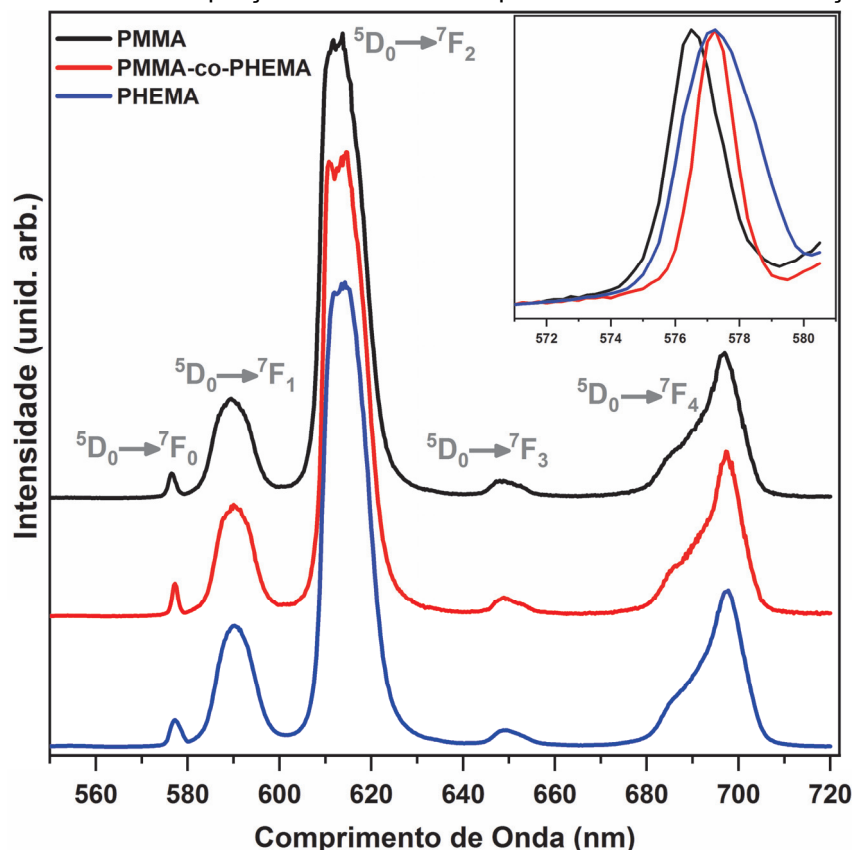
Por sua vez, a parte B dos espectros é composta por vários sinais associados a diferentes tipos de transições, entre as quais destaca-se uma banda larga atribuída à sobreposição da transição $n \rightarrow \pi^*$ (~ 326 nm) de grupos $(\text{O}=\text{C})-(\text{C}=\text{C})$ com a banda LMCT (~ 352 nm). O perfil da banda formada por esses dois sinais é alterado do híbrido PMMA para o PHEMA pela diminuição na intensidade da LMCT. Esta mudança pode indicar o estabelecimento de interações mais fracas entre o Eu^{3+} e a matriz formada pelo polímero hidrofílico, entretanto, a confirmação com mais resultados é necessária para confirmar essa hipótese.

Observa-se também na parte B dos espectros a presença de bandas estreitas associadas às transições $4f-4f$ dos íons Eu^{3+} . Entre estas, são destacáveis as $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (395 nm) e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (464 nm), que ocorrem como as transições intraconfiguracionais mais intensas. Nota-se, ainda, a presença de bandas com intensidades mais baixas e atribuídas a transições $4f-4f$ do Eu^{3+} : $^5\text{H}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (1: 319 nm), $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (2: 362 nm), $^5\text{G}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (3: 375 nm), $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (4: 415 nm), $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (5: 525 nm), $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (6: 534 nm), $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (7: 578 nm) e $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (8: 590 nm) [146].

A banda associada aos domínios de silício, presente nos espectros de absorção, não ocorre nos espectros de excitação, o que pode ser considerado um indicativo de que não há transferência de energia das estruturas que compõem a fase inorgânica para o Eu^{3+} . Essa observação reitera a hipótese de que os íons dopante coordenam-se preferencialmente a grupos na fase orgânica dos híbridos.

Diante da constatação de que o mecanismo mais eficiente para excitar os íons Eu^{3+} é a sensibilização a partir da matriz, os espectros de emissão foram obtidos com excitação dos híbridos na banda $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas não-conjugadas (~ 280 nm). Os resultados são apresentados na Figura 16, em que é notória a presença de todas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) características dos íons Eu^{3+} . Isto indica que os materiais híbridos aqui estudados são adequados à incorporação do dopante, tendo em vista que não apresentam emissões próprias na região espectral em que o Eu^{3+} é ativo.

Figura 16: Espectros de emissão das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentados no intervalo 550–720 nm. *Inset:* Ampliação do intervalo em que ocorre a banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.



Fonte: Autoria Própria (2019)

A ocorrência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ demonstra que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de coordenação não-centrossimétricos, isto é, sítios em que a simetria não é perfeita. A relação dessa transição com a simetria do sítio decorre do fato de ela ser proibida por regra de seleção, mas ocorrer frequentemente nos espectros do Eu^{3+} em virtude da mistura de estados promovida por perturbações do campo cristalino [146].

A mistura de estados ocorre quando a simetria do sítio de coordenação é baixa (caso dos grupos pontuais C_n , C_{nv} ou C_s) e as funções de onda de outros estados se misturam à função do estado 7F_0 . Isto promove o relaxamento das regras de seleção e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ocorre nos espectros de emissão com intensidade baixa. Por outro lado, quando os íons Eu^{3+} ocupam sítios altamente simétricos, não há influência significativa de outros estados sobre o 7F_0 , de modo que as regras de seleção não são relaxadas e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não ocorre nos espectros de emissão [150,151].

A posição da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está intrinsicamente relacionada com o efeito nefelauxético na primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} [152]. Este efeito, segundo Atkins e colaboradores [153], é resultado da diminuição das repulsões

eletrônicas em íons metálicos quando estes coordenam-se a ligantes e ocorre porque há maior deslocalização dos orbitais moleculares envolvidos nas ligações e a distância entre os elétrons é aumentada. Desse modo, o efeito nefelauxético pode ser utilizado para mensurar o grau de covalência de ligações metal–ligantes, como no trabalho de Carlos, Malta e Albuquerque [152] em que observou-se o deslocamento da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para menores energias à medida que as interações Eu^{3+} –ligantes apresentaram graus de covalência mais elevados.

Para analisar de forma mais precisa a posição da banda em discussão, ampliou-se o intervalo espectral em que ela ocorre e esta ampliação é apresentada no “*inset*” da Figura 16. A banda é deslocada para menores energias do espectro da amostra PMMA (17346 cm^{-1}) para os espectros PMMA-co-PHEMA e PHEMA (17324 cm^{-1}), o que denota uma tendência de crescimento do grau de covalência das interações Eu^{3+} –ligantes promovido pela inserção do monômero hidrofílico na composição dos híbridos [152,153]. Essa modificação indica que a presença das cadeias poliméricas do HEMA na estrutura da matriz altera o ambiente químico nos sítios de coordenação do Eu^{3+} em relação à amostra PMMA. Essa hipótese é suportada pela análise dos espectros de excitação e será retomada à frente para discussão com outros parâmetros.

Ainda sobre a banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, a largura à meia altura (*FWHM*) é utilizada como parâmetro de referência para análise da distribuição dos íons Eu^{3+} na estrutura dos híbridos. Como essa transição ocorre entre dois níveis individuais ($J = 0$), não há desdobramento em vários níveis Stark e, conseqüentemente, a banda deve ser formada por apenas um sinal para cada sítio não-equivalente do Eu^{3+} [150]. Mesmo assim, é comum em materiais amorfos preparados pelo processo sol-gel a ocorrência de bandas relativamente largas, com *FWHM* de até 149 cm^{-1} [154], o que indica a distribuição dos íons Eu^{3+} em sítios de coordenação com pequenas diferenças entre si [54,146].

Os valores de *FWHM* oscilam nos híbridos PMMA ($54,7 \text{ cm}^{-1}$), PMMA-co-PHEMA ($42,8 \text{ cm}^{-1}$) e PHEMA ($78,8 \text{ cm}^{-1}$). Apesar dos três valores serem característicos da ocupação de sítios não-equivalentes por parte dos íons Eu^{3+} [54], a maior largura da banda no espectro do híbrido PHEMA denota maior heterogeneidade na distribuição dos íons emissores nessa matriz. Esse resultado corrobora a tendência de diferenciação dos sítios ocupados pelo Eu^{3+} nessa amostra, fato já indicado pelo deslocamento da posição da banda em análise e pelos espectros de excitação.

A banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, presente nos espectros de emissão das amostras com perfis idênticos, tem baricentro em ~ 589 nm e ocorre por mecanismo de dipolo magnético. Isto significa que a transição é originada, majoritariamente, pela interação dos íons Eu^{3+} com a componente de campo magnético da radiação [150], o que a torna única entre as transições características do Eu^{3+} e faz com que sua intensidade seja independente do ambiente químico no sítio de coordenação ocupado pelos íons. Desse modo, a intensidade da banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é influenciada apenas pela quantidade de íons emissores presentes no material [146].

A banda mais intensa dos três espectros de emissão é observada no intervalo 600–640 nm e é atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esta, ocorre por mecanismo de dipolo elétrico induzido, ou seja, é originada pela interação dos íons Eu^{3+} com a componente de campo elétrico da radiação. As transições 4f–4f governadas por este mecanismo são proibidas pela Regra de Laporte, contudo, ocorrem quando o Eu^{3+} ocupa sítios de baixa simetria porque a mistura de estados relaxa a regra de seleção citada. Ademais, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é designada hipersensitiva por ser fortemente influenciada pela simetria do ambiente químico e pela natureza dos ligantes, sendo possível utilizá-la para a análise de variações nos sítios de coordenação dos íons Eu^{3+} [150,151].

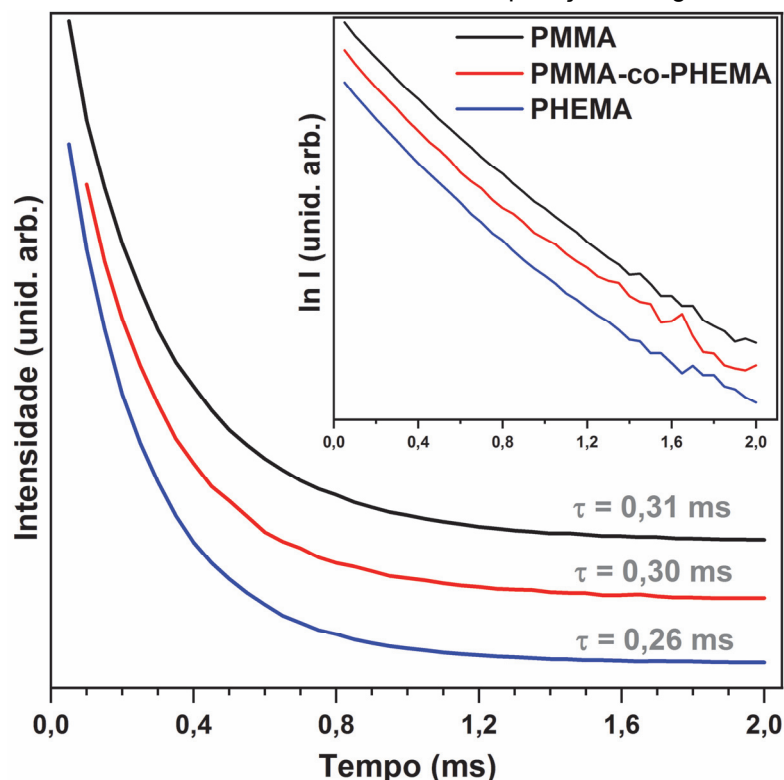
Em função dos diferentes mecanismos que governam as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a razão entre as áreas de suas bandas (S_{02}/S_{01}) pode ser utilizada como parâmetro comparativo da simetria do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} [54,146]. Quanto maior a assimetria dos sítios de coordenação, maior o valor desse parâmetro. O cálculo de S_{02}/S_{01} resultou em uma tendência decrescente da amostra PMMA (5,4) para a PHEMA (4,6), o que indica a presença de íons Eu^{3+} em ambientes químicos mais simétricos na estrutura do híbrido com polímero hidrofílico e pode ser associada a um maior número de moléculas de água no ambiente químico do dopante [144].

Essa associação é respaldada pelos trabalhos de Jesus e colaboradores [87] e Ribeiro e colaboradores [155], nos quais os autores obtêm espectros de emissão com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ mais intensa que a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para materiais híbridos similares aos aqui estudados. Esses resultados são atribuídos, em ambos os artigos, à coordenação dos íons Eu^{3+} em sítios com alta simetria oriunda da grande quantidade de moléculas de água no ambiente químico do dopante. As atribuições foram confirmadas com a realização de tratamentos térmicos que removeram parte das moléculas de solvente

no material e promoveram a inversão da razão S_{02}/S_{01} em virtude da formação de sítios mais assimétricos nos quais o Eu^{3+} interage mais intensamente com a matriz [87,155].

A análise das propriedades luminescentes dos híbridos também foi feita com a obtenção de curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ e os resultados são expressos na Figura 17. Nesta, observa-se perfis similares para o decaimento da emissão dos íons Eu^{3+} tanto nas curvas em escala linear quanto naquelas em que o logaritmo neperiano (\ln) foi aplicado ao eixo-y (“*inset*”). As curvas logarítmicas não apresentaram o padrão linear que indicaria a existência de um único tempo de vida (τ) nos decaimentos da emissão dos híbridos. Portanto, esses resultados indicam que são necessários pelo menos dois valores de τ para descrever com precisão o decaimento da emissão dos híbridos [60].

Figura 17: Curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} nas amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA apresentadas em escala linear. *Inset*: Curvas com aplicação do logaritmo \ln ao eixo-y.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Realizou-se o ajuste das curvas em escala linear com funções exponenciais de primeira e segunda ordens para determinação dos valores de τ (procedimento descrito no Apêndice B, p.173) e os resultados são apresentados na Tabela A3 (p.155). Nesta, observa-se uma pequena tendência decrescente dos valores de τ da amostra PMMA ($\tau = 0,31$ ms e $\tau_2 = 0,32$ ms) para a PHEMA ($\tau = 0,26$ ms e $\tau_2 = 0,29$ ms).

Apesar da magnitude da redução ser pequena, destaca-se a reproducibilidade da tendência para os dois tipos de funções utilizadas e os altos coeficientes de correlação (R^2) obtidos. Ademais, a tendência observada está em plena concordância com a maior presença de moléculas de H_2O na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , hipótese levantada a partir da análise dos espectros de emissão, suportada pelos espectros FTIR e em acordo com as curvas termogravimétricas.

Quando coordenadas ao dopante, essas moléculas de solvente são deletérias aos decaimentos radiativos porque favorecem a transferência de energia do nível 5D_0 do Eu^{3+} para níveis vibracionais de grupos hidroxila por um mecanismo amplamente reportado na literatura [60,156] e ilustrado genericamente no diagrama de níveis de energia proposto por Cotton [157] (Figura A6, p.156).

A distribuição heterogênea dos íons Eu^{3+} em sítios de coordenação ligeiramente diferentes entre si e a resolução espectral limitada pelas características dos híbridos impossibilitaram a determinação do número e da posição dos níveis Stark das bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Isto inviabilizou a definição precisa do ambiente químico do dopante a partir das técnicas de caracterização disponíveis, no entanto, as hipóteses levantadas foram avaliadas frente a parâmetros espectroscópicos calculados a partir de dados dos espectros de emissão e dos τ extraídos das curvas de decaimento.

Por não ser possível distinguir os espectros dos sítios com pequenas diferenças entre si, utilizou-se um único τ (obtido pelo ajuste da curva em escala linear com uma função exponencial de primeira ordem), que foi considerado a média dos tempos de vida de todos os íons Eu^{3+} na estrutura dos materiais híbridos [158–160]. Os espectros de emissão utilizados para o cálculo dos parâmetros também podem ser considerados uma média dos espectros dos íons Eu^{3+} nos diferentes sítios das matrizes híbridas, de modo que a utilização de um tempo de vida médio é coerente para as análises pretendidas. O método de cálculo dos parâmetros é descrito no Apêndice B (p.173) e os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 8.

A Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad}), parâmetro relacionado à frequência com que ocorrem decaimentos radiativos a partir do estado 5D_0 , apresenta uma pequena tendência de decréscimo da amostra PMMA ($0,42 \text{ ms}^{-1}$) para a PHEMA ($0,37 \text{ ms}^{-1}$). A Equação B1 (p.174) demonstra que a intensidade da emissão (I) de um material é diretamente proporcional à A_{rad} , quando a população do estado emissor, $N(^5D_0)$, e a posição das bandas ($\nu_{0 \rightarrow J}$) são constantes [54]. Como essas considerações podem

ser feitas para a análise dos materiais híbridos em discussão, é possível afirmar que a luminescência da amostra PMMA é mais intensa que as demais em virtude de seu A_{rad} mais elevado.

Tabela 8: Parâmetros espectroscópicos dos íons Eu^{3+} calculados a partir das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ e dos espectros de emissão das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

	PMMA	PMMA-co-PHEMA	PHEMA
$A_{rad} (\text{ms}^{-1})$	0,42	0,39	0,37
$A_{nrad} (\text{ms}^{-1})$	2,8	2,9	3,5
$\tau_{rad} (\text{ms})$	2,4	2,6	2,7
$\tau_{exp} (\text{ms})$	0,31	0,30	0,26
$q_{ef} (\%)$	13,2	11,7	9,7
n_{OH}	4,9	5,2	6,4
$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	9,2	8,2	7,8
$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	6,0	5,8	5,5

Fonte: Autoria Própria (2019)

Por sua vez, a taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}) aumenta da amostra PMMA ($2,8 \text{ ms}^{-1}$) para a PHEMA ($3,5 \text{ ms}^{-1}$), o que demonstra um aumento na frequência dos decaimentos não-radiativos que desativam o estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} nos híbridos cuja fase orgânica é composta pelo polímero hidrofílico. Este resultado reforça a hipótese de coordenação de mais hidroxilas aos íons dopante nas amostras com o PHEMA em sua composição [159,160].

Assim como as taxas A_{rad} e A_{nrad} , há uma tendência oposta entre os tempos de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) que caracterizam os decaimentos. τ_{rad} , por definição, é um valor teórico que determina o tempo necessário para que decaimentos radiativos desativem o estado $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} até $1/e$ de sua quantidade inicial [161], de modo que esse parâmetro é inversamente proporcional aos valores de A_{rad} (vide Equação B8, p.177). Assim, o pequeno crescimento nos valores de τ_{rad} é plausível e segue a magnitude da redução de A_{rad} .

Por sua vez, τ_{exp} é definido como o tempo necessário para processos radiativos e não-radiativos desativarem o estado $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} até $1/e$ de sua quantidade inicial [161]. Esse parâmetro é diminuído do híbrido PMMA (0,31 ms) para o PHEMA (0,26 ms), de modo que a tendência observada confirma a contribuição crescente de decaimentos não-radiativos para a desativação do estado $^5\text{D}_0$.

Isto fica evidente nos padrões de variação seguidos por τ_{rad} e τ_{exp} , pois enquanto a elevação de τ_{rad} indica que mais tempo é necessário para os processos radiativos desativarem o estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} , o τ_{exp} mostra que, na realidade, a desativação desse estado ocorre em tempos mais curtos. Essa redução, portanto, é promovida por processos não-radiativos, que ganham maior representatividade nas amostras com o polímero PHEMA em sua composição. A eficiência quântica (q_{ef}) da emissão dos íons Eu^{3+} nos híbridos demonstra, de forma quantitativa, que a discussão em curso é coerente, uma vez que os valores de q_{ef} são reduzidos da amostra PMMA (13,2 %) para a PHEMA (9,7 %).

O parâmetro n_{OH} , comumente utilizado na literatura [162–164], foi calculado para estimar a média do número de hidroxilas na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} e analisar a influência desses grupos sobre os processos de emissão do dopante nos híbridos. n_{OH} é consideravelmente aumentado da amostra PMMA (4,9) para a PHEMA (6,4), o que ratifica a hipótese levantada a partir dos espectros de emissão e suportada pelas tendências dos demais parâmetros. Outrossim, esse resultado está de acordo com os espectros de FTIR e com as curvas TG, de modo que os resultados de todas as técnicas de caracterização convergem no sentido da presença deletéria de maiores quantidades de moléculas de solvente no ambiente químico dos íons Eu^{3+} nas amostras PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) [165,166], relacionados à simetria dos sítios de coordenação e às interações do Eu^{3+} com o ambiente químico em seu entorno [167–169], também foram calculados. Ω_2 , que descreve as interações Eu^{3+} –ligantes na primeira esfera de coordenação, é reduzido do híbrido PMMA ($9,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para o PHEMA ($7,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), o que é um indicativo de interações Eu^{3+} –matriz mais intensas na amostra PMMA [169]. Ao mesmo tempo, a diminuição de Ω_2 corrobora a análise da razão S_{02}/S_{01} por reiterar o decréscimo da simetria dos sítios de coordenação ocupados pelos íons Eu^{3+} nos híbridos em análise.

Já o parâmetro Ω_4 , relacionado às interações Eu^{3+} –matriz de longo alcance (a partir da segunda esfera de coordenação), apresenta apenas um pequeno decréscimo do híbrido PMMA ($6,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para o PHEMA ($5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Essa tendência reafirma a diminuição da intensidade das interações nos híbridos com o polímero hidrofílico [167–169].

Os resultados discutidos ao longo desta seção demonstraram que a otimização das características estruturais e das propriedades luminescentes dos híbridos Eu^{3+} :siloxano-polimetacrilato foram alcançadas com o polímero PMMA na composição da fase orgânica. Por esta razão, os estudos subsequentes envolveram apenas amostras com o polímero de característica hidrofóbica.

4.2 – Elucidação do sítio de coordenação preferencial do Eu^{3+} e dos efeitos da incorporação do dopante em híbridos siloxano–PMMA

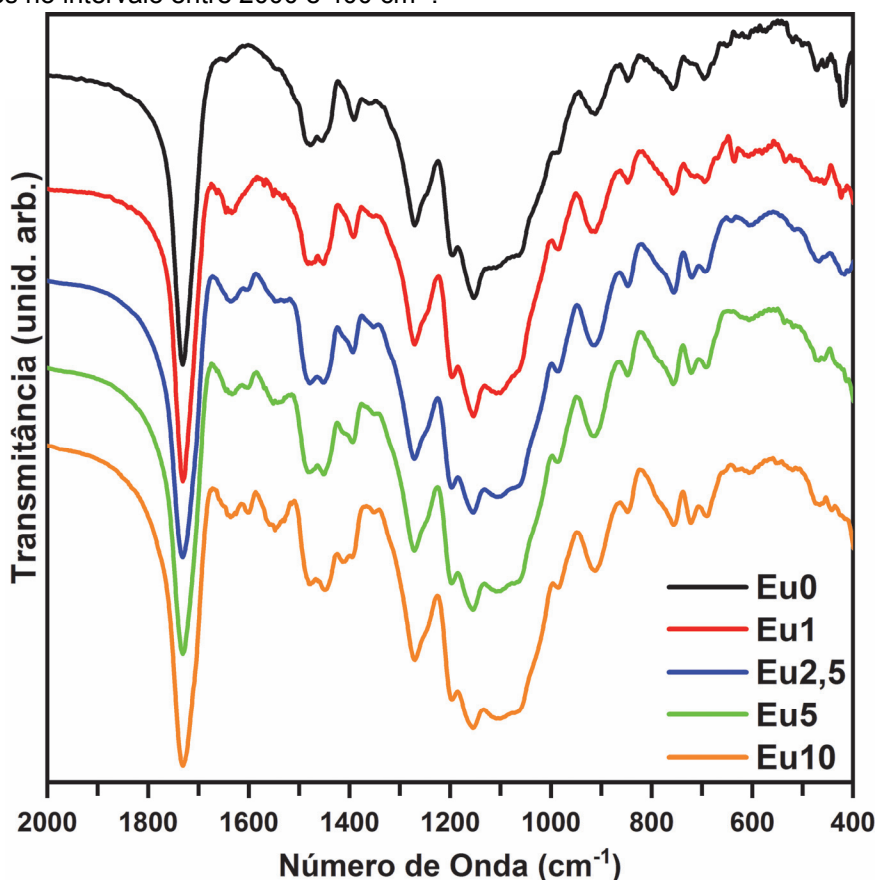
Esta seção tem por objetivo elucidar a coordenação preferencial dos íons Eu^{3+} nos híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA e avaliar a influência do dopante sobre as reações de formação da matriz. Para tal, sintetizou-se amostras com diferentes percentuais de Eu^{3+} em relação à quantidade de MPTS no material, sendo eles: 0; 1; 2,5; 5 e 10 %. O primeiro híbrido não foi dopado para ser utilizado como padrão da matriz, enquanto quantidades crescentes de Eu^{3+} foram incorporadas nas demais amostras no intuito de extrapolar os efeitos causados por estes íons e determinar o sítio de coordenação preferencial na matriz. Com base nos percentuais de dopante em suas composições, as amostras foram designadas Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

4.2.1 – Caracterização Estrutural

A análise da estrutura dos híbridos estudados nessa seção foi realizada por meio das técnicas FTIR, TG, SAXS, DRX e MEV. Estas, foram utilizadas com o objetivo de analisar de forma ampla a influência da incorporação de íons Eu^{3+} sobre a formação das cadeias poliméricas e das estruturas derivadas da sílica, sobre o comportamento térmico e sobre as morfologias das amostras. De modo geral, as atribuições dos sinais (bandas, picos e eventos térmicos) presentes nesses resultados são idênticas às atribuições feitas ao longo do tópico 4.1.1 e, por isso, as discussões terão como foco apenas as alterações promovidas pela incorporação do dopante em quantidades crescentes.

Os espectros de FTIR das amostras Eu0 à Eu10 são apresentados na Figura 18 entre 2000 e 400 cm^{-1} . De modo geral, o perfil dos espectros é similar ao das amostras estudadas na seção anterior (Figura 8), com destaque para a presença de uma banda estreita e intensa em $\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$ (associada a ligações $\text{C}=\text{O}$ de grupos carbonílicos

Figura 18: Espectros de FTIR dos híbridos Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 obtidos no modo transmitância e apresentados no intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria (2019)

[105–107]), além de uma série de bandas no intervalo entre 1250 e 950 cm^{-1} (atribuídas a várias ligações nas estruturas de silício: Si–O–Si, Si–O–C, Si–OH [108,109]).

A análise minuciosa dos resultados revela algumas tendências de alterações espectrais da amostra Eu0 para a Eu10, como o aumento na intensidade relativa das bandas com baricentro em 1636 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ [105–107]), 1601 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C}=\text{O})\dots(\text{C}=\text{C})}$ [115]), 1546 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C}=\text{O})\dots(\text{C}=\text{C})}$ [115]) e 720 cm^{-1} (δ_{CH_2} [116,117]).

O sinal associado a ligações C=C (1636 cm^{-1}) indica a presença de moléculas de precursores (MPTS e MMA) não-polimerizados e/ou de cadeias poliméricas com terminações vinílicas na estrutura dos híbridos. A fim de analisar a representatividade desses grupos nas amostras, estimou-se a razão entre a área dessa banda e a área da banda relativa a ligações C=O ($S_{\text{C}=\text{O}}/S_{\text{C}=\text{C}}$).

Esta razão foi igual a 87,1 para a amostra Eu0, enquanto para os híbridos dopados os valores oscilaram entre 7,8 e 9,6. Tal diferença demonstra que a incorporação de íons Eu^{3+} no sistema exerce forte influência sobre as reações de

polimerização das moléculas de MPTS e MMA, favorecendo a formação de cadeias com terminações vinílicas. Essa análise é corroborada pelo aumento da intensidade relativa das bandas associadas a grupos $(C=O)\cdots(C=C)$, que ocorrem em 1601 cm^{-1} e 1546 cm^{-1} [115]. Ambos os sinais são imperceptíveis no espectro da amostra Eu0, porém suas relevâncias aumentam progressivamente até a amostra Eu10.

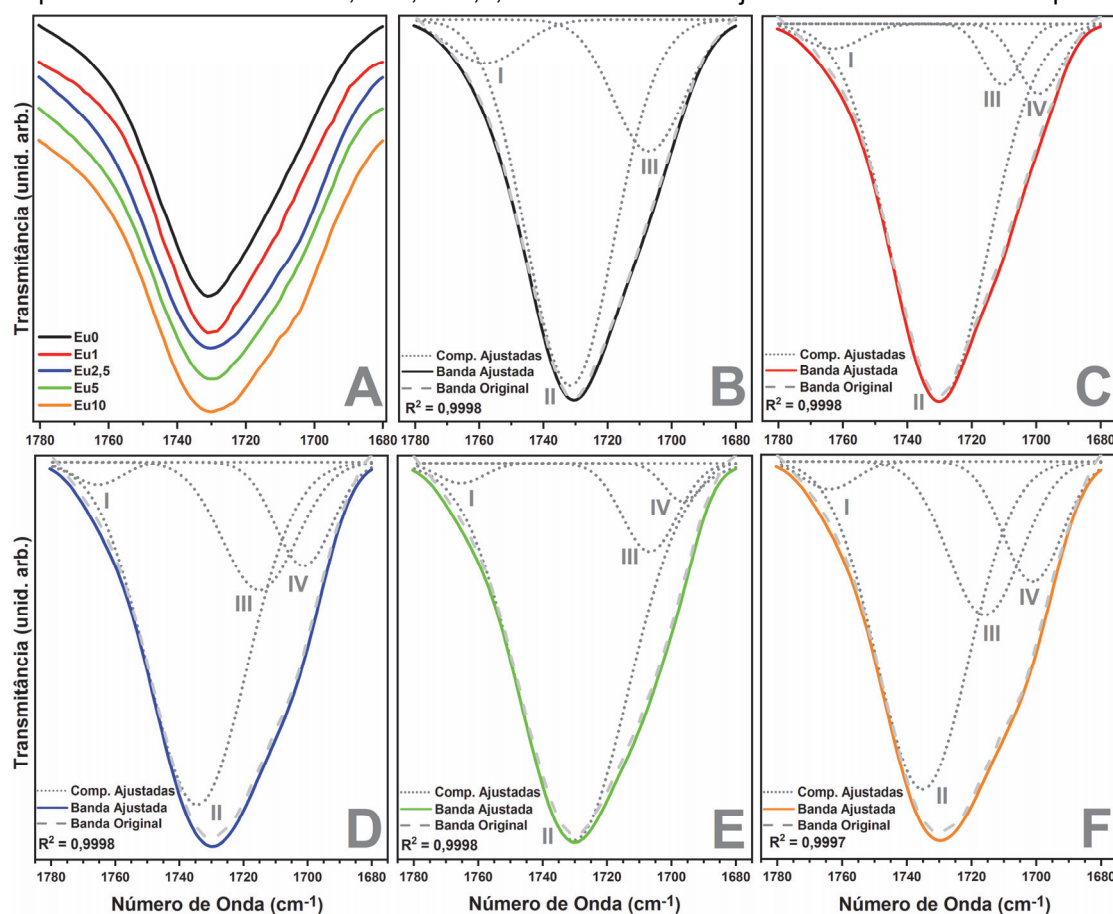
Deve-se ainda destacar a tendência de intensificação da banda em 720 cm^{-1} , que passa de um sinal muito pouco significativo nas amostras Eu0 e Eu1 para um de maior intensidade nos demais híbridos. Segundo Coates [116], a banda em questão é atribuída a grupos $-CH_2-$ em cadeias alifáticas longas, de modo que o aumento de sua intensidade indica que os íons Eu^{3+} induzem a formação de cadeias poliméricas mais longas do que as presentes na estrutura da amostra não-dopada. Ademais, de acordo com Tjong e Bao [117], o perfil alargado dessa banda (observável apenas com a ampliação do intervalo espectral em que ela ocorre) indica que as cadeias de PMMA na estrutura dos híbridos tem baixa cristalinidade.

Além das diferenças discutidas, nota-se que a banda referente a grupos $C=O$ apresenta uma tendência de alargamento e de mudança em seu perfil à medida que a concentração de Eu^{3+} é aumentada. Isto fica nítido com a magnificação do intervalo entre 1780 e 1680 cm^{-1} , apresentado na Figura 19A. Ao mensurar as larguras à meia altura (*FWHM*) das bandas, nota-se que as amostras Eu0 e Eu1 apresentaram valores similares ($\sim 43\text{ cm}^{-1}$), enquanto há um crescimento considerável desse parâmetro para as amostras Eu2,5, Eu5 e Eu10 ($\sim 51\text{ cm}^{-1}$). Quanto à alteração de perfil, a banda em análise tem forma quase simétrica no espectro do híbrido Eu0, enquanto observa-se um “ombro” na região de menor energia dos espectros dos demais híbridos.

Essas tendências podem ser atribuídas à presença de carbonilas com maiores diferenças entre si nas amostras dopadas, o que pode ser considerado um indicativo de coordenação dos íons Eu^{3+} a esses grupos. Procedeu-se o ajuste da banda oriunda de grupos $C=O$ para decompô-la em suas componentes e analisar minuciosamente possíveis alterações promovidas pela incorporação do dopante. Os resultados desse procedimento são apresentados nas Figuras 19B-F. Esse tipo de análise tem como base os trabalhos de Bermudez e colaboradores [57,65], nos quais espectros de FTIR são utilizados para avaliar os sítios de coordenação preferencial do Eu^{3+} em materiais híbridos similares.

O ajuste demonstrou a presença de três componentes na banda do espectro da amostra Eu0, sendo elas centradas em: 1757 cm^{-1} (I), 1731 cm^{-1} (II) e 1707 cm^{-1} (III).

Figura 19: A: Ampliação do intervalo em que ocorre a banda relativa a grupos C=O (1780-1680 cm^{-1}) nos espectros das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. B-F: Ajuste da banda de cada espectro.



Fonte: Autoria Própria (2019)

A existência de várias componentes na banda de grupos carbonílicos foi reportada em vários estudos com híbridos orgânico-inorgânicos [113,114] e pode ser explicada pelas diferenças no ambiente químico dos grupos em questão. As carbonilas estabelecem interações com diferentes intensidades na estrutura dos materiais híbridos, tendo em vista que grupos C=O com diferentes graus de liberdade são formados. Desse modo, as bandas de absorção nos espectros de FTIR podem ocorrer em números de onda ligeiramente diferentes.

Com base nos trabalhos citados [113,114], é possível inferir que quanto menor a energia dos modos vibracionais da ligação C=O, maior a intensidade das interações entre as carbonilas e seu ambiente químico. Desse modo, associa-se a componente mais energética (I: 1758 cm^{-1}) a carbonilas livres, ou seja, aquelas que não fazem parte de estruturas condensadas e não interagem intensamente com o seu entorno [113,114]. Esse tipo de carbonila é característico das moléculas não-polimerizadas de MMA e MPTS, cuja presença é prevista pelas bandas referentes a ligações C=C e Si-O-C.

Por sua vez, a componente II (1732 cm^{-1}) é atribuída a grupos carbonílicos que fazem parte das cadeias poliméricas mas não estabelecem ligações de hidrogênio e a componente III (1707 cm^{-1}) é oriunda de carbonilas que formam essas ligações com grupos na fase inorgânica do material híbrido [28,67].

O ajuste dos espectros das amostras dopadas demonstrou que a banda relativa a grupos carbonílicos é formada por quatro componentes, das quais três (I, II e III) são semelhantes às componentes da banda da amostra Eu0 e a componente adicional (IV) ocorre em valores energéticos mais baixos ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$). O surgimento desta componente apenas nos espectros de híbridos dopados demonstra sua relação com grupos carbonílicos aos quais íons Eu^{3+} estão coordenados ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{Eu}^{3+}$). Ademais, a ocorrência desse sinal em energia mais baixa indica que as interações desses grupos com seu ambiente químico são mais intensas que as interações dos demais “tipos” de carbonilas, o que é esperado para grupos $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Eu}^{3+}$ nos quais as interações $\text{Eu}^{3+}-\text{O}$ são de natureza eletrostática e mais intensas que ligações de hidrogênio [57,82].

No intuito de analisar a representatividade dos grupos $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Eu}^{3+}$ na composição das amostras, calculou-se a contribuição percentual da componente IV para a banda em análise. Para tal, determinou-se a razão entre a área da componente IV (S_{IV}) e a área total da banda dos grupos $\text{C}=\text{O}$ (S_{total}) por um método similar ao utilizado por Fidalgo e colaboradores [119,120]. Como resultado, obteve-se valores crescentes da amostra Eu1 (7,1 %) para a Eu10 (14,1 %), à exceção de uma oscilação observada na banda do híbrido Eu5. Essa tendência ascendente está relacionada com o aumento da quantidade de íons Eu^{3+} na composição dos híbridos, o que eleva a probabilidade de coordenação do dopante a grupos carbonílicos.

O intervalo espectral em que ocorrem as bandas referentes às ligações $\text{C}-\text{O}$ de grupos metacrilato ($1300-1140\text{ cm}^{-1}$) também foi ajustado para analisar a possível coordenação de íons Eu^{3+} a esses átomos de oxigênio. Os resultados, apresentados na Figura A7 (p.156), demonstram que a incorporação do dopante nas amostras não altera significativamente essa região dos espectros, tendo em vista os perfis idênticos, a igualdade do número de bandas decompostas (sete) e as contribuições percentuais similares em todos os híbridos (Tabela A4, p.157). Assim, infere-se que os íons Eu^{3+} coordenam-se preferencialmente ao oxigênio da carbonila do grupo metacrilato, em detrimento ao outro átomo de oxigênio.

No entanto, deve-se destacar que os grupos $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Eu}^{3+}$ das amostras Eu1–Eu10 promovem um pequeno deslocamento, em relação ao espectro da amostra Eu0, das

bandas associadas a ligações C=O: I ($\sim 1271\text{ cm}^{-1}$), II ($\sim 1245\text{ cm}^{-1}$), V ($\sim 1174\text{ cm}^{-1}$) e VI ($\sim 1158\text{ cm}^{-1}$) [110,112]. Esse comportamento pode ser atribuído à mudança nas características da ligação C=O decorrente da coordenação de íons Eu^{3+} ao átomo de oxigênio da carbonila formada pelo átomo de carbono que faz parte do grupo C=O. Apesar da variação ser pequena, a tendência das bandas em discussão serem deslocadas para maiores energias à medida que aumenta o percentual de Eu^{3+} no material é nítida na Tabela A4 (p.157).

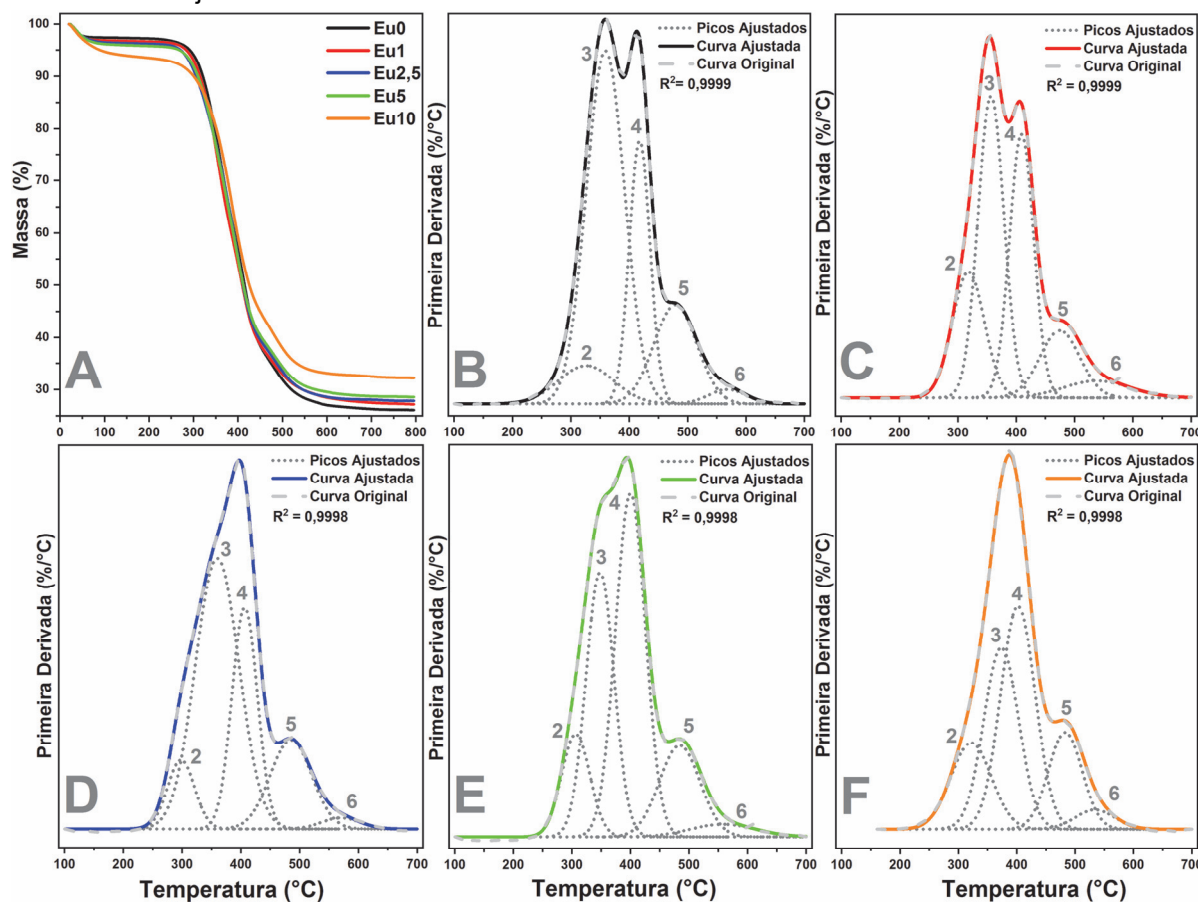
Por fim, procedeu-se também o ajuste do intervalo espectral $1250\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, que compreende as principais bandas associadas às estruturas de silício que compõem a fase inorgânica dos híbridos. Os resultados, apresentados na Figura A8 (p.157) e na Tabela A5 (p.158), demonstram a presença de 10 bandas em todos os espectros e percebe-se que a dopagem das amostras com quantidades crescentes de Eu^{3+} não promove grandes modificações nessa região. A similaridade dos perfis é expressa nos ajustes e nas contribuições percentuais de cada banda, uma vez que valores idênticos foram obtidos para quase todos os sinais.

Como exceções a esse comportamento, os resultados demonstraram alterações significativas nas componentes vi ($\sim 1089\text{ cm}^{-1}$), viii ($\sim 1030\text{ cm}^{-1}$) e ix ($\sim 1015\text{ cm}^{-1}$), que são atribuídas a ligações Si–O–Si em estruturas de silício com diferentes arranjos bidimensionais [106,107]. Além das variações percentuais, nota-se o deslocamento para menores energias das bandas mencionadas a partir do espectro do híbrido Eu_0 até o Eu_{10} . Desse modo, apesar de não ser possível afirmar que os íons Eu^{3+} podem estar coordenados a átomos de oxigênio das estruturas de silício, deve-se considerar a influência do dopante sobre a formação da fase inorgânica dos materiais híbridos.

Na estrutura das moléculas de MPTS (Figura A1, p.152), a carbonila e o átomo de silício estão próximos, de modo que a coordenação de íons Eu^{3+} aos grupos C=O pode modificar as estruturas derivadas da sílica formadas por essas moléculas. Isso explica as pequenas alterações observadas na região entre 1250 e 950 cm^{-1} .

Análises por TG foram realizadas com o intuito de caracterizar o comportamento térmico das amostras e relacioná-lo às estruturas que compõem as fases orgânica e inorgânica dos híbridos. As curvas TG são representadas na Figura 20A, enquanto as derivadas (DTG) e seus ajustes constam nas Figuras 20B-F. Apesar dos híbridos analisados apresentarem perfis de decomposição similares, nota-se variações sistemáticas nos percentuais de massa das amostras à medida que a quantidade de Eu^{3+} na composição é aumentada. Isto é nítido, sobretudo, na curva TG da amostra

Figura 20: A: Curvas TG dos híbridos Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 obtidas da temperatura ambiente a 800 °C. B-D: Ajuste do intervalo entre 100 e 700 °C das curvas DTG.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Eu10, que destoa das demais nas partes inicial (até 300 °C) e final (a partir de 500 °C) das curvas.

O primeiro evento térmico, atribuído à liberação de moléculas de água da estrutura das amostras [87], decompõe percentuais de massa crescentes do híbrido Eu0 (2,5 %) para o Eu10 (6,3 %) e ocorre até temperaturas mais elevadas nas amostras com maiores percentuais de dopante. Os valores calculados são expressos na Tabela A6 (p.159) e a tendência observada é decorrente da maior quantidade de etanol (solvente da solução utilizada para dopagem) empregada na síntese das amostras com concentrações de Eu^{3+} mais elevadas.

Diante desse resultado, é possível inferir que o TT a 200 °C por 3 horas não foi eficaz para remoção completa das moléculas de água e solvente remanescentes do processo de síntese. A presença dessas moléculas no material exerce efeito deletério sobre a luminescência dos íons Eu^{3+} [144,155], de modo que as condições de síntese dos híbridos foram ajustadas para utilizar soluções mais concentradas do dopante e, assim, minimizar a quantidade de etanol nas amostras.

Após o término do primeiro evento, os materiais híbridos permaneceram estáveis até ~200 °C, temperatura a partir da qual ocorrem os processos de decomposição térmica das cadeias de PMMA [121–123]. Esses processos dão origem a sinais que se sobrepõem nas DTG's, de modo que a análise dessas curvas requereu o ajuste e a decomposição delas seguindo procedimentos reportados na literatura [125–127]. Os resultados são apresentados na Figura 20B-F, em que nota-se a ocorrência de cinco eventos térmicos no intervalo entre 200 e 700 °C. Os parâmetros $T_{máx}$ e $\%M_d$ foram obtidos por meio de ajuste e seus valores seguem expressos na Tabela A6 (p.159).

A comparação dos resultados com dados da literatura [121–123] denota que a formação de conexões “cabeça-cabeça” entre as moléculas de monômeros não foi significativa, visto que o evento térmico associado à despolimerização desses grupos não está presente nas curvas DTG das amostras analisadas.

Por sua vez, a quebra de conexões envolvendo monômeros com grupos vinílicos terminais é representada pelo evento 2 ($T_{máx} \cong 310$ °C) [121–123], que promove a decomposição de percentuais de massa crescentes da amostra Eu0 (5,8 %) para a Eu10 (10,0 %), com uma pequena oscilação na Eu1 (12,8 %). Esse resultado está de acordo com os espectros de FTIR e com os valores de $S_{C=O}/S_{C=C}$, confirmando a influência do Eu^{3+} sobre a formação da estrutura dos híbridos.

Os eventos 3 e 4 ($T_{máx} \cong 360$ °C, 410 °C) são relacionados à quebra de conexões “cabeça-cauda” [121–123] e a soma de seus percentuais decresce à medida que a quantidade de Eu^{3+} no sistema é aumentada. Esse comportamento está diretamente associado à influência exercida pelo dopante sobre os mecanismos de formação da estrutura dos híbridos e condiz com o padrão de variação dos percentuais dos grupos com terminações vinílicas. Embora a presença dos íons Eu^{3+} desfavoreça a formação de conexões “cabeça-cauda”, as cadeias regulares permanecem como componentes majoritários da fase orgânica das cinco amostras híbridas, tendo em vista que sua decomposição representa pelo menos 40,0 % da massa delas.

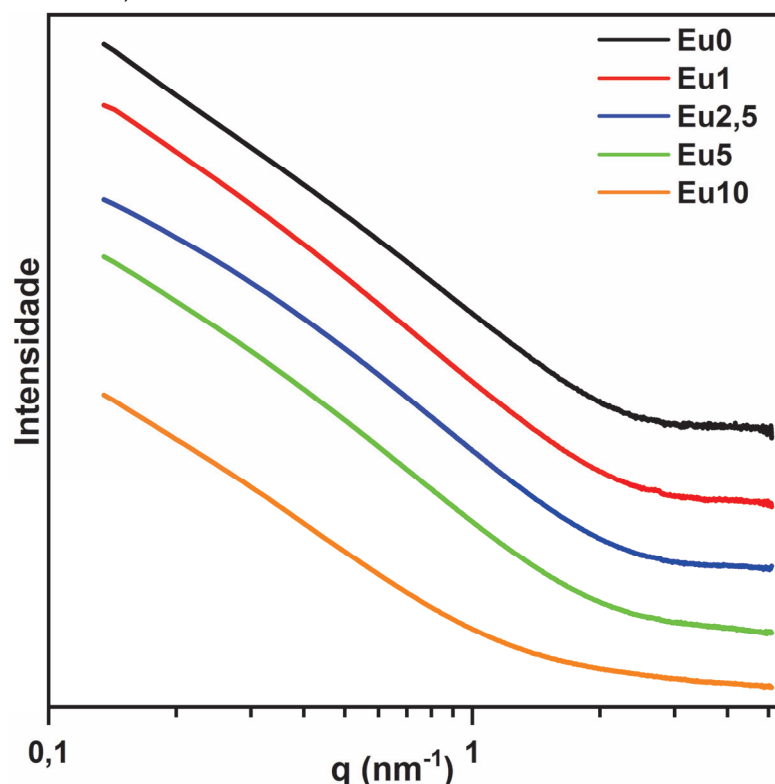
Os eventos térmicos 5 e 6 ($T_{máx} \cong 480$ °C, 555 °C) ocorrem nas temperaturas mais elevadas das curvas DTG e a soma de seus percentuais é próxima a 12,0 % nas curvas de todas as amostras. Como ambos os sinais são decorrentes da remoção de moléculas de água formadas a partir da condensação de silanois (Si–OH) da fase inorgânica dos híbridos [128,129], infere-se que os íons Eu^{3+} não exercem influências consideráveis sobre o conteúdo inorgânico dos materiais híbridos. Essa observação

é suportada pelos espectros de FTIR, que não demonstraram grandes modificações no intervalo espectral das estruturas derivadas da sílica à medida que o percentual de Eu^{3+} nos híbridos foi aumentado.

Por fim, os percentuais de resíduo à 800 °C foram estimados pelas curvas TG e apresentaram uma tendência crescente do híbrido Eu0 (26,1 %) ao Eu10 (32,2 %). A formação de óxidos estáveis por parte dos íons Eu^{3+} explica essa tendência, de modo que quanto maior a quantidade de dopante no híbrido, maior a massa dos óxidos formados e, conseqüentemente, mais elevado o percentual de resíduo à 800 °C.

Os híbridos também foram caracterizados por SAXS e as curvas obtidas seguem apresentadas na Figura 21. Assim como nos resultados discutidos na seção anterior, nenhum segmento das curvas obedeceu à condição $R_g \cdot q < 1$, de modo que não foi possível estimar a dimensão das partículas espalhadoras pela análise da Região de Guinier [133,134].

Figura 21: Curvas de SAXS em escala logarítmica (log-log) dos híbridos Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentadas no intervalo 0,1–5 nm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria (2019)

A Região de Porod, por sua vez, foi analisada no intuito de avaliar a fractalidade das partículas elementares e dos *clusters* de sílica que compõem a fase inorgânica dos híbridos [133,134]. O ajuste linear das curvas, feito por meio da divisão da região

de Porod em três segmentos, é apresentado na Figura A9 (p.159), enquanto os valores de q e d_f seguem expressos na Tabela A7 (p.160). As partículas elementares de sílica promovem o espalhamento representado no segmento 3 da região de Porod ($0,41 \leq q \leq 1,79 \text{ nm}^{-1}$), que é correspondente a objetos espalhadores com dimensões entre 3,5 e 15,3 nm.

As amostras analisadas apresentaram dimensões fractais (d_f) que caracterizam suas partículas elementares como superfícies fractais, porém nota-se o aumento de d_f do híbrido Eu0 (3,56) para os híbridos dopados (~3,72). Essa variação indica que a dopagem com íons Eu^{3+} induz a diminuição da rugosidade superficial dos híbridos, tendo em vista que o crescimento de d_f denota maior regularidade na superfície das partículas elementares [133,134].

O segmento 3 da amostra Eu10 não pôde ser ajustado porque esse intervalo apresentou um perfil incompatível com a linearidade de uma reta. Essa mudança, que é acompanhada da formação de um patamar em posição anterior às demais amostras, decorre da menor diferença de densidade eletrônica entre as partículas elementares de sílica e a matriz polimérica do híbrido [128]. A incorporação de mais quantidade de dopante nessa amostra pode explicar esse comportamento, tendo em vista que os íons Eu^{3+} possuem um número de elétrons muito superior ao das outras espécies químicas ($Z = 60$) na composição dos híbridos. Isto faz com que o dopante reduza a diferença de contraste da densidade eletrônica entre as duas fases, de modo a alterar o perfil das curvas de SAXS com o deslocamento do patamar.

O segmento 2 da região de Porod ($0,29 \leq q \leq 0,70 \text{ nm}^{-1}$), que é resultado do espalhamento promovido por partículas com dimensões entre 9,0 e 21,6 nm, também foi ajustado por retas com d_f característico de superfícies fractais. Isto indica que os aglomerados mais simples de partículas elementares são densos e tem rugosidade restrita à superfície nas cinco amostras estudadas [133,134].

Os *clusters* de sílica constituídos pela aglomeração das partículas elementares promovem o espalhamento registrado no segmento 1 ($0,13 \leq q \leq 0,35 \text{ nm}^{-1}$) da região de Porod e tem dimensões entre 18,0 e 48,3 nm. O ajuste do segmento em questão demonstrou que os *clusters* são caracterizados como superfícies fractais nas amostras Eu0, Eu1 e Eu5, enquanto são massas fractais nos híbridos Eu2,5 e Eu10. Tendo em vista que o d_f da amostra Eu5 ficou próximo ao limite entre as duas classificações (3,12), pode-se inferir que o aumento no percentual de dopante nas

amostras induz a aglomeração esparsa das partículas menores e, por conseguinte, a formação de *clusters* com características de massas fractais, como espaçamentos interiores significativos, além de rugosidades interna e superficial [133,134].

Por fim, a região de Bragg das curvas de SAXS dos híbridos é caracterizada pela formação dos patamares que indicam a presença de estruturas com baixa diferença de densidade eletrônica na escala analisada [128]. É perceptível uma tendência de início do patamar em valores de q menores à medida que o percentual de Eu^{3+} nos híbridos é elevado, o que é atribuído ao crescimento da densidade eletrônica da fase orgânica induzido pela coordenação do dopante a grupos C=O.

O pico difuso comumente observado na região de Bragg das curvas de SAXS de híbridos amorfos [131,132] não está presente nos resultados das amostras Eu0–Eu10. Isto pode ser promovido pelo deslocamento desse sinal para valores de q mais elevados ou pela limitação da técnica para análise de híbridos com menor diferença de densidade eletrônica entre suas fases.

A ausência do pico nas curvas de SAXS motivou a caracterização das amostras por DRX a fim de analisar mais precisamente as estruturas de silício formadas na fase inorgânica dos materiais híbridos. A Figura 22 apresenta os difratogramas com o vetor q no eixo-x para facilitar a correlação entre esses resultados e as curvas de SAXS. Os valores angulares (2θ) foram convertidos por meio da Equação 5 [28].

$$q = \frac{4\pi \cdot \text{sen} \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. 5})$$

q = vetor de espalhamento

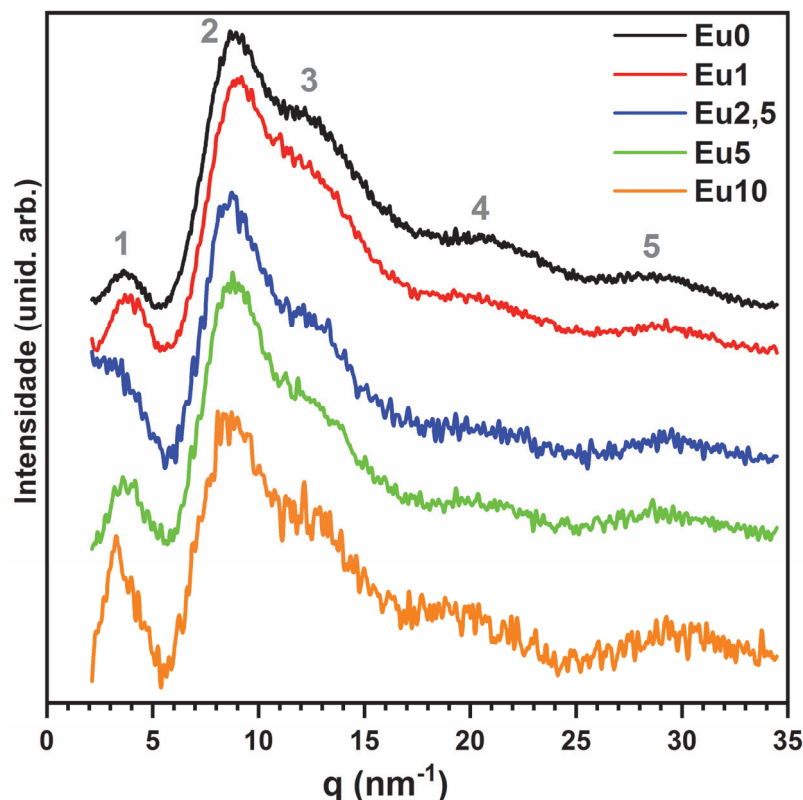
π = constante matemática ($\sim 3,1416$)

$\text{sen } \theta$ = seno do ângulo de difração

λ = comprimento de onda dos raios X utilizados na análise

Os difratogramas de todas as amostras são constituídos por bandas e ombros largos, em vez dos picos estreitos que caracterizam planos cristalinos. Esse resultado confirma que os híbridos analisados são formados por estruturas amorfas, isto é, sem organização espacial de longo alcance [170,171]. Entretanto, as estruturas derivadas da sílica que compõem a fase inorgânica apresentam organização espacial de curto alcance (organização local), fato demonstrado pela presença de um pico de difração intenso e largo (pico 2) com baricentro em $\sim 8,9 \text{ nm}^{-1}$ [28].

Figura 22: Difratogramas de raios X das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentados no intervalo de q entre 2 nm^{-1} e 35 nm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria (2019)

Por derivação da Equação 4, os valores de $q_{m\acute{a}x}$ do pico 2 foram utilizados para estimar a distância média (d_{m_2}) entre as partículas elementares de sílica [131]. Esse cálculo resultou em valores idênticos para as amostras Eu0 e Eu1 (6,9 Å), enquanto os híbridos dopados com quantidades maiores de Eu^{3+} apresentaram d_{m_2} levemente superiores: Eu2,5, Eu5 e Eu10 (7,3 Å).

Na região de baixos valores de q , observa-se um pico de baixa intensidade (pico 1) atribuído a *clusters* de sílica formados pela aglomeração das partículas elementares [170,171]. O $q_{m\acute{a}x}$ desse sinal foi utilizado para estimar a d_{m_1} entre os *clusters* e os resultados foram similares para as amostras Eu0, Eu1 e Eu5 (~17,5 Å), enquanto houve uma elevação na d_{m_1} da Eu10 (19,2 Å). Não foi possível calcular a d_{m_1} do híbrido Eu2,5 porque o $q_{m\acute{a}x}$ do pico 1 em seu difratograma não é evidente na região angular analisada.

Há uma tendência de elevação das distâncias entre as partículas elementares e os *clusters* de sílica que compõem a fase inorgânica das amostras à medida que a quantidade de dopante é aumentada. Isto constitui mais um indício de influência do dopante sobre os processos de formação da estrutura dos materiais em estudo.

De acordo com o modelo estrutural proposto por Carvalho e colaboradores [128] e com a discussão promovida por Nunes e colaboradores [170], d_{m_1} é associada ao comprimento das cadeias poliméricas nos híbridos. A similaridade dos valores de d_{m_1} para os híbridos Eu0–Eu5 indica que a dopagem com Eu^{3+} nas menores proporções não alterou significativamente o comprimento das cadeias de PMMA. Entretanto, o crescimento de d_{m_1} na amostra Eu10 demonstra que a incorporação do Eu^{3+} em percentuais mais elevados pode induzir a formação de estruturas mais longas. Esse resultado está de acordo com a intensificação da banda de grupos $-\text{CH}_2-$ em cadeias alifáticas longas (720 cm^{-1}) no espectro de FTIR do híbrido Eu10 [116,117].

A partir das larguras à meia altura ($FWHM$) do pico 1, estimou-se o tamanho dos *clusters* de sílica que compõem a fase inorgânica dos híbridos utilizando a equação de Scherrer [170,171]:

$$FWHM = \frac{0,94 \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 6})$$

$FWHM$ = largura à meia altura do pico em radianos

λ = comprimento de onda dos raios X utilizados na análise

L = tamanho dos *clusters* de sílica

$\cos \theta$ = cosseno do ângulo de difração

Os valores de L são muito similares para as amostras Eu0 e Eu1 ($\sim 35,3 \text{ \AA}$), enquanto observa-se um pequeno decréscimo nas dimensões dos *clusters* presentes nas amostras Eu5 e Eu10 ($\sim 33,5 \text{ \AA}$). De acordo com Carlos e colaboradores [171], esses valores podem ser utilizados para estimar o número de partículas elementares que se aglomeram para formação dos *clusters* de sílica. Essa estimativa é feita por meio da Equação 7, que consiste na razão entre a dimensão dos aglomerados e a distância entre as partículas elementares. Os resultados indicaram a aglomeração de 5 partículas elementares nos *clusters* de sílica das amostras Eu0 e Eu1, enquanto nos híbridos Eu5 e Eu10 os aglomerados tem o tamanho equivalente a $\sim 4,6$ partículas.

$$n = \frac{L}{d_{m_2}} \quad (\text{Eq. 7})$$

n = número médio de partículas elementares nos *clusters* de sílica

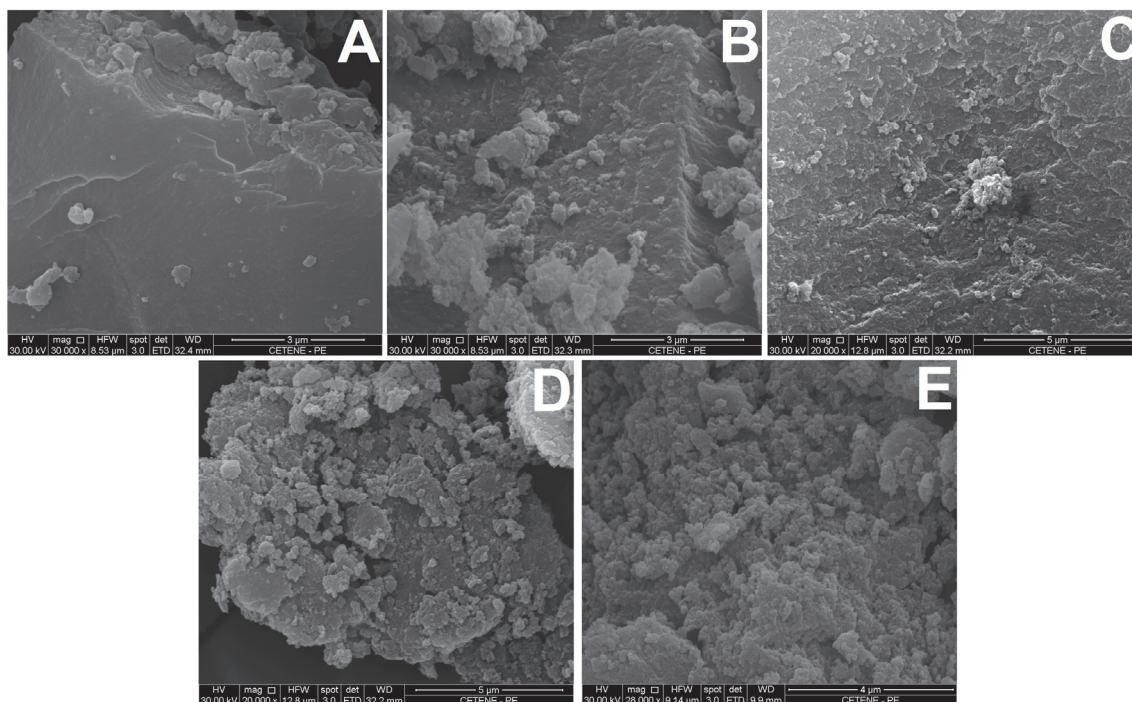
L = tamanho dos *clusters* de sílica

d_{m_2} = distância média entre as partículas elementares nos *clusters*

Observa-se ainda nos difratogramas de todos híbridos a presença de um ombro (3: $q_{m\acute{a}x} \cong 11,6 \text{ nm}^{-1}$, $d_m \cong 0,55 \text{ nm}$) e de duas bandas largas (4: $q_{m\acute{a}x} \cong 19,2 \text{ nm}^{-1}$, $d_m \cong 0,33 \text{ nm}$; 5: $q_{m\acute{a}x} \cong 28,6 \text{ nm}^{-1}$, $d_m \cong 0,22 \text{ nm}$) atribuídas a partículas elementares com dimensões diferentes das partículas representadas pelo pico mais intenso [86]. Essa distribuição heterogênea do tamanho das partículas inorgânicas é explicada pela concorrência entre as reações que formam a estrutura do material híbrido, sendo elas a hidrólise e a condensação do precursor inorgânico e a polimerização do monômero MMA. Estas, ocorrem simultaneamente no sol inicial e podem induzir a formação de estruturas distintas.

Por fim, utilizou-se a técnica de MEV para caracterizar os híbridos Eu^{3+} :siloxano-PMMA e avaliar possíveis influências da dopagem sobre a morfologia das amostras. As micrografias representadas na Figura 23 demonstram uma tendência ascendente de aglomeração de partículas com formas esféricas e distorcidas para formação de agregados micrométricos. Essa observação é suportada pelas curvas de SAXS, tendo em vista a formação de *clusters* de sílica com rugosidade interna e superficial (massas fractais) nas amostras com maiores quantidades de dopante.

Figura 23: Micrografias obtidas por MEV dos híbridos Eu0 (A), Eu1 (B), Eu2,5 (C), Eu5 (D) e Eu10 (E). com aproximações de 30000 vezes (A e B) e 20000 vezes (C, D e E)



Fonte: Autoria Própria (2019)

A superfície da amostra Eu0 é mais suave em virtude da menor quantidade de agregados, enquanto os híbridos dopados têm superfície mais rugosa à medida que

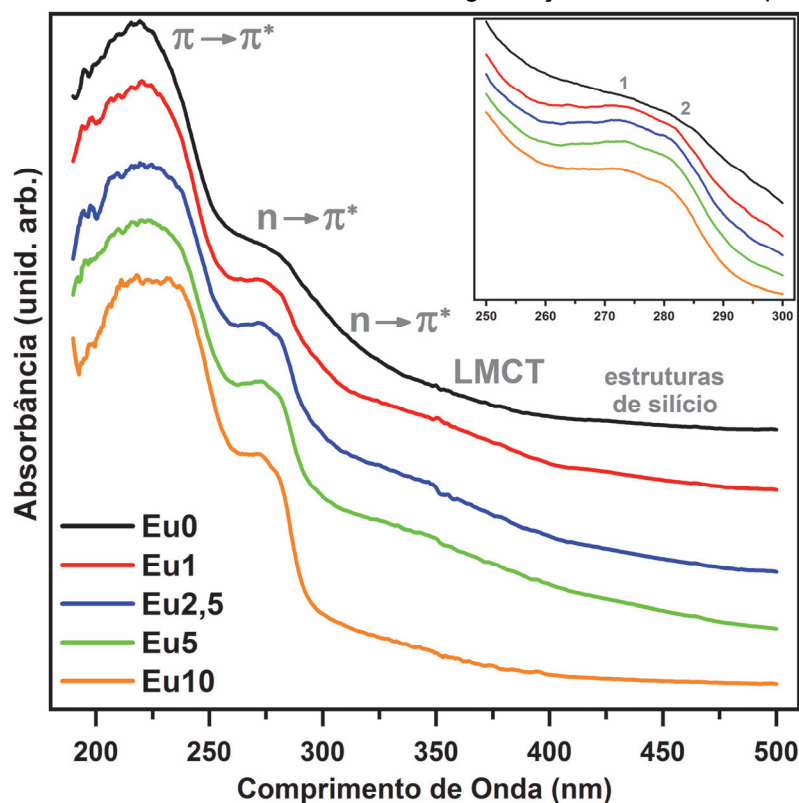
a quantidade de dopante é elevada. Desse modo, pode-se inferir que a incorporação dos íons Eu^{3+} potencializa a formação dos agregados micrométricos observados nas imagens. Esse resultado está de acordo com a discussão dos espectros de FTIR e das curvas TG, que demonstraram modificações das cadeias de PMMA na estrutura dos híbridos promovidas pela dopagem.

4.2.2 – Fotoluminescência

O estudo das propriedades luminescentes dos materiais híbridos foi realizado a partir da análise de espectros de absorção, excitação e emissão, além de curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$. A discussão dos resultados será focada nas alterações promovidas pelo aumento no percentual de Eu^{3+} , uma vez que a estrutura básica dos espectros desses híbridos é idêntica à das amostras discutidas no tópico 4.1.2.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos híbridos Eu0 à Eu10 são apresentados na Figura 24, em que a predominância da banda associada a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos C=O ou C=C é observada em todos os espectros [138,139]. Essa banda é deslocada para menores energias da amostra Eu0 (~219 nm) à Eu10 (~224

Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentados no intervalo entre 190 e 500 nm. *Inset:* Magnificação do intervalo espectral 250–300 nm.



Fonte: Autoria Própria (2019)

nm), o que reforça a hipótese de coordenação dos íons Eu^{3+} a carbonilas nas cadeias poliméricas dos híbridos, levantada a partir dos espectros de FTIR.

Deve-se também destacar a alteração no perfil da primeira banda referente a transições $n \rightarrow \pi^*$ [138,139]. O *inset* da Figura 24 demonstra que esse sinal ocorre na forma de uma banda pouco definida no espectro da amostra Eu0, enquanto na Eu1 há maior definição da componente em ~ 274 nm (1) e surge um ombro em ~ 280 nm (2). Este sinal é relativo a carbonilas coordenadas pelos íons Eu^{3+} , uma vez que estes grupos devem apresentar absorção levemente diferente das carbonilas não-dopadas. Tal tendência é idêntica à observada nos espectros de FTIR, em que um sinal adicional surgiu na banda de absorção característica das ligações C=O. Desse modo, os espectros de absorção no UV-Vis ratificam a coordenação dos íons Eu^{3+} a grupos carbonílicos das cadeias poliméricas do PMMA.

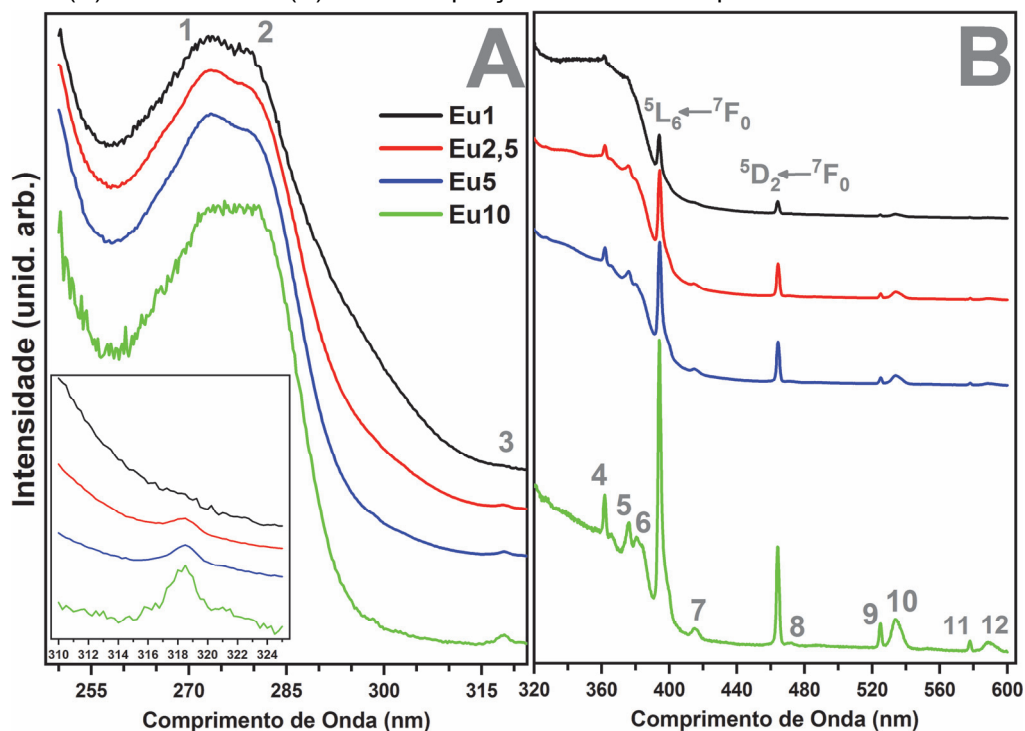
A partir de 300 nm, observa-se a presença de bandas menos intensas atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas conjugadas a ligações C=C (~ 320 nm) [138,139], à transferência de carga ligantes $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (LMCT: ~ 350 nm) [140,141] e à absorção por parte das estruturas de sílica (~ 425 nm) [145]. Além das transições eletrônicas associadas a grupos da matriz híbrida, a magnificação do intervalo 385–400 nm revela a presença de uma banda relativa à transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (395 nm) dos íons Eu^{3+} [146].

A banda da transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ é nítida na ampliação dos espectros das amostras Eu2,5, Eu5 e Eu10 porque nestas há uma número maior de centros absorvedores da radiação característica dessa transição. Todavia, a intensidade relativa dessa banda é muito baixa se comparada aos sinais relacionados à matriz, o que demonstra a baixa eficiência da absorção direta dos íons Eu^{3+} em relação aos demais mecanismos.

Os espectros de excitação apresentados na Figura 25 foram obtidos no intuito de analisar as influências da quantidade de dopante sobre os processos de excitação dos íons Eu^{3+} . A transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm) foi monitorada durante a obtenção desses resultados porque sua banda de emissão é a mais intensa do Eu^{3+} nos híbridos estudados.

Os espectros foram divididos nas regiões A (250–320 nm) e B (320–600 nm) em virtude da diferença de intensidade entre as bandas nesses intervalos. Na região A, observa-se a presença de uma banda larga associada à transição $n \rightarrow \pi^*$ de grupos carbonílicos [138,139], sendo este sinal formado por duas componentes com máximos

Figura 25: Espectros de excitação das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 apresentados nos intervalos 250–320 nm (A) e 320–600 nm (B). *Inset:* Ampliação do intervalo espectral entre 310 e 325 nm.



Fonte: Autoria Própria (2019)

em 273 nm (1) e 279 nm (2). Estas, são idênticas aos sinais observados na primeira banda $n \rightarrow \pi^*$ dos espectros de absorção e sua presença nos espectros de excitação indica que ocorre sensibilização por transferência de energia de níveis eletrônicos das carbonilas para níveis dos íons Eu^{3+} . Em híbridos, esses processos são descritos pelo mecanismo de Dexter [148,149].

O desdobramento da banda em duas componentes é atribuído à existência de grupos $(\text{C}=\text{O}) \cdots \text{Eu}^{3+}$ com ambientes químicos distintos, o que é esperado para híbridos amorfos preparados pelo processo sol-gel [54]. Nota-se ainda que a relação entre as intensidades relativas das componentes 1 e 2 é modificada à medida que a quantidade de Eu^{3+} nos híbridos é aumentada, com destaque para a componente 2 no espectro da amostra Eu10. Essa alteração indica que a distribuição dos íons Eu^{3+} entre as carbonilas com diferentes ambientes químicos é heterogênea e favorece os grupos que originam a componente em 279 nm.

A presença de uma terceira componente (~ 290 nm) com a mesma atribuição e intensidade baixa é discernível no espectro da amostra Eu1, porém esta é menos pronunciada nos espectros dos demais híbridos. Isto reitera a diferença na distribuição dos íons Eu^{3+} entre as carbonilas com diferentes ambientes químicos à medida que o percentual de dopante nas amostras aumenta.

Na região B da Figura 25, observa-se uma banda larga cujo início em ~ 315 nm se sobrepõe à banda da transição $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas não-conjugadas e se estende até ~ 415 nm. Este sinal é formado pela sobreposição da banda da transição $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas conjugadas a grupos C=C [138,139] com a banda oriunda de processos de transferência de carga ligantes $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (LMCT) [140,141] e tem sua representatividade reduzida do espectro da amostra Eu1 para o da Eu10. Como os dois mecanismos que originam a banda em análise são associados à interação Eu^{3+} –matriz, pode-se inferir que esta decresce, em termos proporcionais, à medida que o percentual de dopante no híbrido é aumentado.

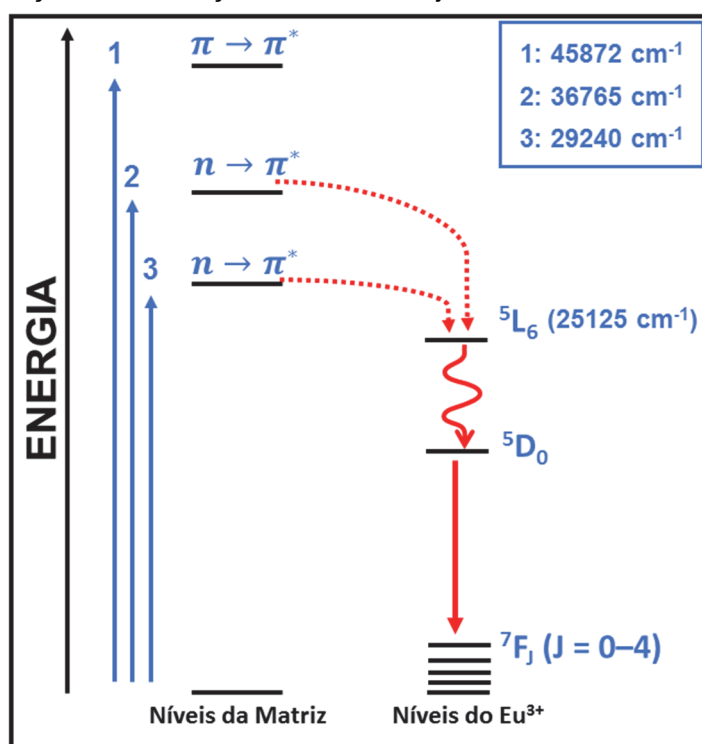
Ao considerar a composição idêntica das matrizes, é coerente que o aumento na quantidade de íons Eu^{3+} no material induza a coordenação dessas espécies em sítios diferentes quando as carbonilas estiverem saturadas. A formação de aglomerados de Eu^{3+} (também designados *clusters* de Eu^{3+}), nos quais os íons formam ligações Eu–O–Eu, pode explicar a redução na representatividade da banda entre 315 e 415 nm. Essas estruturas, comumente reportadas na literatura [172–174], não apresentam vibrações características na região do infravermelho, não promovem a ocorrência de eventos térmicos específicos por serem estáveis, nem podem ser diferenciadas dos *clusters* de silício quanto a seus tamanhos. Por isso, a avaliação da presença de aglomerados de Eu^{3+} só pôde ser feita com base nos resultados de fotoluminescência.

Por fim, deve-se destacar a grande intensificação das bandas estreitas oriundas de transições 4f–4f dos íons Eu^{3+} . Estas, ocorrem nas regiões A (banda 3) e B (bandas 4 à 12), com destaque para as transições $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (394 nm) e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (464 nm) [146], cujas intensidades aumentam exponencialmente do espectro da amostra Eu1 para o espectro da Eu10. As intensidades das transições mencionadas são proporcionais à quantidade de dopante no híbrido porque envolvem apenas níveis eletrônicos dos íons Eu^{3+} e, assim, explica-se a grande intensificação observada nos espectros [150,151].

Outras transições 4f–4f destacáveis nos espectros dos híbridos analisados são as: $^5\text{H}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (3: 318 nm), $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (4: 362 nm), $^5\text{G}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (5: 376 nm), $^5\text{G}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ / $^5\text{G}_3 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (6: 381 / 384 nm), $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (7: 415 nm), $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (8: 472 nm), $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (9: 525 nm), $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (10: 534 nm), $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (11: 578 nm) e $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (12: 590 nm) [146]. Assim como as duas transições citadas anteriormente, é nítida a intensificação desses sinais à medida que o percentual de Eu^{3+} nas amostras é aumentado.

Mesmo com os efeitos promovidos pelo aumento da quantidade de dopante na composição dos híbridos, a banda relativa à transição $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas apresentou a maior intensidade nos espectros de todas as amostras. Isto indica que a sensitização por transferência de energia das carbonilas para íons Eu^{3+} é o processo mais eficiente para excitação do dopante. Este mecanismo é representado na Figura 26, em que o diagrama de níveis de energia hipotéticos dos híbridos é proposto com base nos espectros de absorção e de excitação.

Figura 26: Diagrama de níveis de energia hipotéticos da matriz híbrida e dos íons Eu^{3+} proposto a partir dos espectros de absorção e de excitação das amostras, juntamente a dados da literatura [133].



Fonte: Autoria Própria (2019)

A transferência de energia da matriz para o Eu^{3+} é mais provável a partir do nível 3 ($\sim 29240 \text{ cm}^{-1}$), que é ocupado pela transição $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas conjugadas e tem diferença de energia pequena em relação ao estado ${}^5\text{L}_6$ dos íons Eu^{3+} ($\sim 25215 \text{ cm}^{-1}$). Destaca-se, também, a possibilidade de transferência de energia da matriz a partir do nível 2 ($\sim 36765 \text{ cm}^{-1}$), ocupado pela transição $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas não-conjugadas e cuja separação energética em relação ao estado ${}^5\text{L}_6$ não inviabiliza esse mecanismo. Por outro lado, o nível 1 ($\sim 45872 \text{ cm}^{-1}$), que é ocupado a partir da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, encontra-se em patamar energético muito superior ao do estado ${}^5\text{L}_6$ do Eu^{3+} , o que dificulta a transferência de energia dos grupos $\text{C}=\text{O}$ para os íons Eu^{3+} [146].

A análise dos níveis envolvidos nos processos de transferência de energia que ocorrem nos híbridos está de acordo com o espectro de excitação da amostra Eu1 obtido em um espectrofluorímetro ISS-PC1 (Figura A10, p.160) em intervalo igual ao dos espectros de absorção. Nestes, a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ é mais intensa que a $n \rightarrow \pi^*$, de modo que a absorção oriunda da primeira transição é maior do que a oriunda da segunda. Entretanto, no espectro de excitação da Figura A10 (p.160), essa relação é invertida e a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ apresenta-se como um ombro incorporado à banda $n \rightarrow \pi^*$.

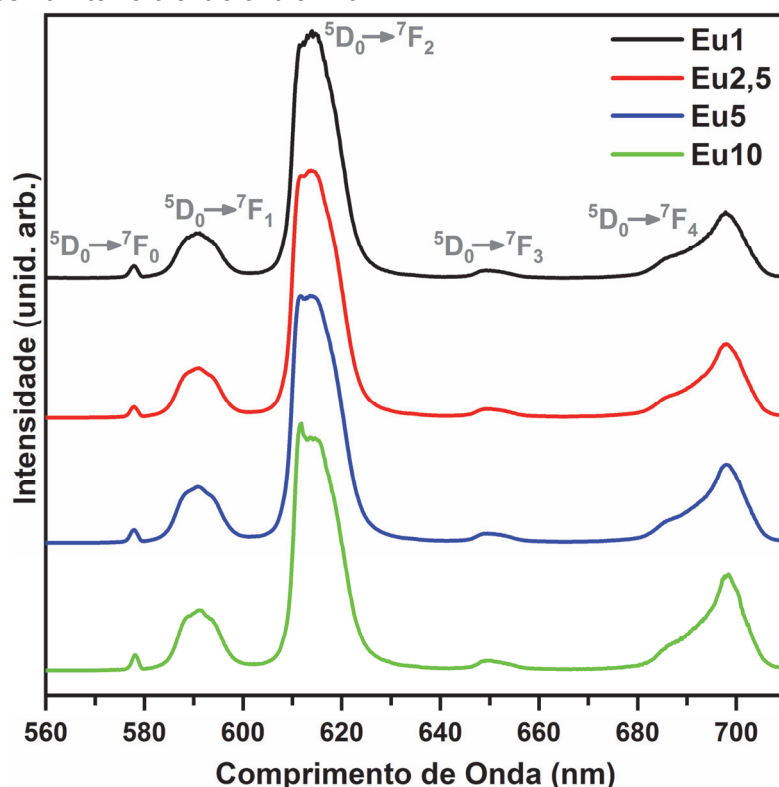
Esse resultado ratifica a baixa probabilidade da absorção oriunda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ resultar em excitação dos íons Eu^{3+} e confirma a influência da grande separação energética entre o nível 1 da matriz e o $^5\text{L}_6$ do dopante sobre a eficiência desse mecanismo. Por outro lado, quando os níveis 2 e 3 da matriz são ocupados em virtude da absorção oriunda das transições $n \rightarrow \pi^*$, a transferência de energia é mais eficiente porque a separação energética entre os níveis citados e o $^5\text{L}_6$ do Eu^{3+} é menor. Isto confere a esse processo a maior eficiência para excitar os íons dopante nos híbridos estudados nesse trabalho.

Diante da análise dos espectros de excitação e do diagrama de níveis de energia proposto, os espectros de emissão foram obtidos com excitação na banda $n \rightarrow \pi^*$ (280 nm) e são apresentados na Figura 27. Nesta, são destacáveis a presença de todas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) e a semelhança entre os perfis espectrais demonstrados pelos híbridos Eu1 à Eu10.

A presença da banda da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (~578 nm) nos espectros demonstra que os íons Eu^{3+} ocupam pelo menos um sítio de coordenação não-centrossimétrico, com simetria característica de um dos grupos pontuais C_n , C_{nv} ou C_s [146]. O intervalo espectral em que essa banda ocorre (574–582 nm) foi ampliado para medir as larguras à meia altura (*FWHM*) e determinar a posição do baricentro com maior precisão. A Figura 28A apresenta a ampliação juntamente com os parâmetros mencionados.

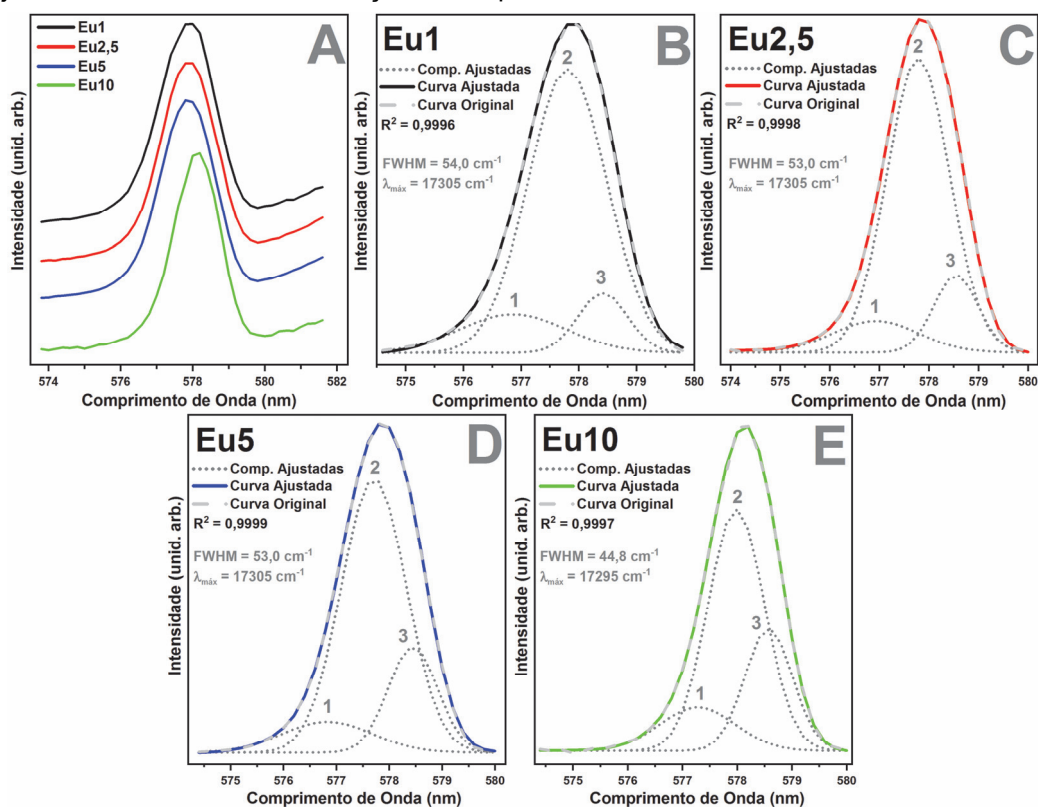
As bandas em discussão apresentam larguras relativamente pequenas em todas as amostras (45–54 cm^{-1}), o que indica a distribuição dos íons Eu^{3+} em um conjunto de sítios com simetrias similares. A *FWHM* decresce do híbrido Eu1 (54,0 cm^{-1}) para o Eu10 (44,8 cm^{-1}) e esse padrão de variação é associado à maior homogeneidade da distribuição dos íons Eu^{3+} na estrutura das amostras, com a ocupação de sítios mais similares nos híbridos com maiores quantidades de dopante [54,146].

Figura 27: Espectros de emissão das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 obtidos com excitação em 273 nm e apresentados no intervalo entre 570 e 710 nm.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura 28: A: Ampliação do intervalo 574–582 nm, em que observa-se a banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. B–E: Ajustes das bandas dessa transição nos espectros das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.



Fonte: Autoria Própria (2019)

A ampliação da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ revelou também que a posição do baricentro é deslocada para menores energias do espectro Eu1 (17305 cm^{-1}) para o Eu10 (17295 cm^{-1}). Esse comportamento indica que, de modo geral, as interações Eu^{3+} –ligante na primeira esfera de coordenação apresentam maior grau de covalência nos híbridos com percentuais de dopante mais elevados [152,153].

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons Eu^{3+} estão presentes nos espectros de emissão na forma de bandas centradas em $\sim 591\text{ nm}$ e $\sim 614\text{ nm}$, respectivamente. A área dessas bandas foi utilizada para calcular a razão S_{02}/S_{01} , que é um parâmetro importante para análise da simetria dos sítios de coordenação ocupados pelo dopante [54,146]. O cálculo resultou em valores decrescentes da amostra Eu1 (6,8) à Eu10 (4,9), seguindo uma tendência que indica aumento na simetria dos sítios do Eu^{3+} nas amostras com maior percentual de dopante.

Desse modo, o decréscimo da razão S_{02}/S_{01} , a variação dos valores de *FWHM* e o deslocamento do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ corroboram as mudanças no perfil dos espectros de excitação. Assim, é possível afirmar que os sítios de coordenação dos íons Eu^{3+} são modificados à medida que quantidades crescentes de dopante são incorporadas aos materiais híbridos. Para analisar minuciosamente essa hipótese, o intervalo espectral da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ foi ajustado (Figuras 28B-E) e as regiões em que ocorrem as bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foram ampliadas (Figura A11, p.161).

Como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ocorre entre dois estados não-degenerados, que não são desdobrados em mais de um nível Stark, a banda dessa transição de íons Eu^{3+} em sítios de coordenação equivalentes deve ser formada por uma única componente. Todavia, sabe-se que os íons dopante ocupam mais de um sítio na estrutura dos híbridos estudados e que essa distribuição produz heterogeneidades nos perfis das bandas. Por isso, realizou-se o ajuste e os resultados indicaram a presença de três componentes na banda de todas as amostras, de modo que infere-se a ocupação de pelo menos três sítios de coordenação não-centrossimétricos diferentes por parte dos íons Eu^{3+} nas matrizes [54,146].

A posição energética de cada componente e suas contribuições percentuais para a totalidade da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ foram determinadas e os valores obtidos são apresentados na Tabela 9. Nesta, observa-se o deslocamento da componente 1 para menores energias da amostra Eu1 (17344 cm^{-1}) para a Eu10 (17323 cm^{-1}) e essa

tendência é a principal responsável pela mudança na posição da banda, como um todo, para menores energias. Como já discutido, esse comportamento é atribuído à elevação do grau de covalência das interações Eu^{3+} –ligante [152,153].

Tabela 9: Posição do Baricentro (cm^{-1}) e representatividade percentual (%) das três componentes que formam a banda da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos espectros das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

	Componente 1		Componente 2		Componente 3	
	Baricentro	Área	Baricentro	Área	Baricentro	Área
Eu1	17344 cm^{-1}	9,2 %	17307 cm^{-1}	82,4 %	17288 cm^{-1}	8,4 %
Eu2,5	17333 cm^{-1}	11,0 %	17307 cm^{-1}	75,1 %	17284 cm^{-1}	13,9 %
Eu5	17336 cm^{-1}	10,8 %	17310 cm^{-1}	68,9 %	17288 cm^{-1}	20,3 %
Eu10	17323 cm^{-1}	14,6 %	17302 cm^{-1}	59,8 %	17284 cm^{-1}	25,6 %

Fonte: Autoria Própria (2019)

Por sua vez, a componente 2 permanece em posição similar da amostra Eu1 à Eu5 (17307–17310 cm^{-1}), mas é deslocada para menores energias no híbrido Eu10 (17302 cm^{-1}). Essa alteração condiz com o deslocamento da componente 1, indicando que, de fato, há mudança nas interações dos íons Eu^{3+} com seus ambientes químicos. O baricentro da componente 3, ao contrário dos anteriores, permanece em posições similares (17284–17288 cm^{-1}) nos espectros de todas as amostras, demonstrando não ser influenciado significativamente pela quantidade de dopante na composição dos híbridos.

Deve-se ainda destacar que, em termos de representatividade, a componente 2 é majoritária na banda dos quatro espectros, tendo em vista seus percentuais entre 82,4 % (Eu1) e 59,8 % (Eu10). A predominância dessa componente sobre as demais, sua posição energética intermediária e a coordenação preferencial do Eu^{3+} a grupos carbonílicos da matriz possibilitam associar essa componente a grupos $(\text{C}=\text{O}) \cdots \text{Eu}^{3+}$. Apesar de majoritário em todos os espectros, o percentual dessa componente segue uma tendência decrescente à medida que a concentração de Eu^{3+} aumenta, sendo esse comportamento atribuído à saturação das carbonilas e à coordenação em outros sítios quando maiores quantidades de dopante são incorporados ao híbrido.

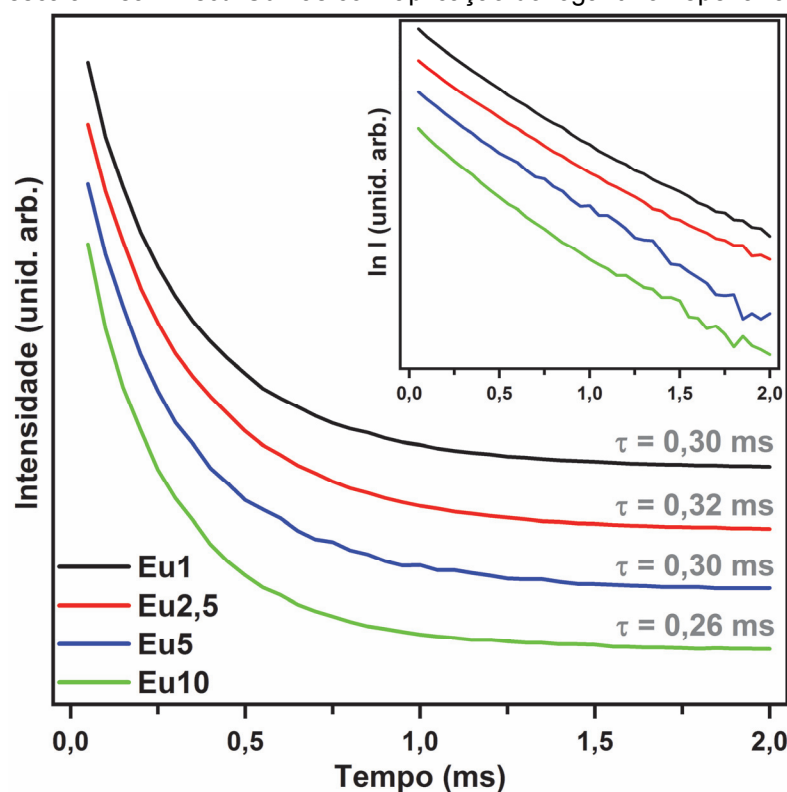
Por sua vez, as componentes 1 e 3 são atribuídas a sítios secundários ocupados quando a quantidade de íons Eu^{3+} no material supera a capacidade de coordenação da matriz e as tendências crescentes de seus percentuais da amostra Eu1 (1: 9,2 % e 3: 8,4 %) à Eu10 (1: 14,6 % e 3: 25,6 %) dão suporte a essa hipótese. Bermudez e

colaboradores observaram comportamento similar em *ureasils* [57] e *uretanosils* [82], com a formação de uma fase cristalina quando a quantidade de Eu^{3+} no material foi muito elevada [82]. Pode-se considerar a ocorrência de fenômeno análogo nas amostras em estudo, uma vez que o espectro de excitação das amostras com maiores quantidades de dopante, sobretudo o Eu10, é semelhante ao de materiais com cristalinidade superior à de híbridos amorfos como os estudados nesse trabalho.

A formação de *clusters* de Eu^{3+} em materiais sintetizados pelo processo sol-gel é amplamente reportada na literatura [174–179], porém exerce efeitos deletérios sobre as propriedades de emissão do Eu^{3+} por favorecerem a ocorrência de mecanismos de decaimento não-radiativo do estado $^5\text{D}_0$ [180,181]. Ademais, Costa e colaboradores [181] observaram perda de seletividade dos sítios de coordenação quando *clusters* de Eu^{3+} foram formados, o que dificulta o estudo da luminescência do material.

A caracterização das propriedades luminescentes das amostras também foi feita por meio das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ representadas na Figura 29. Nesta, as curvas são apresentadas em escala linear e aparentam ter perfis semelhantes por suas diferenças não serem facilmente distinguíveis. Contudo, o *inset* apresenta as curvas com o logaritmo neperiano (\ln) da intensidade no eixo-y e a diferença entre as

Figura 29: Curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} nas amostras Eu1, Eu2,5, Eu5, e Eu10 apresentadas em escala linear. *Inset*: Curvas com aplicação do logaritmo neperiano (\ln) ao eixo-y.



Fonte: Autoria Própria (2019)

declividades dos sinais torna-se perceptível, sobretudo no híbrido Eu10 que apresenta curvatura mais pronunciada.

As curvas de decaimento foram ajustadas utilizando funções exponenciais de primeira e segunda ordens a fim de determinar com precisão o(s) tempo(s) de vida (τ) do estado 5D_0 dos híbridos. Os valores são apresentados na Tabela A8 (p.161), em que nota-se os melhores coeficientes de correlação (R^2) nos ajustes com funções de segunda ordem. Isto demonstra que a descrição dos processos de decaimento do estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} requer pelo menos dois valores de τ e corrobora a existência de diferentes sítios de coordenação na estrutura dos híbridos, uma vez que cada τ é característico de no mínimo um ambiente químico em torno dos íons emissores [60].

Na Tabela A8 (p.161), observa-se uma tendência de crescimento de τ_1 e τ_2 da amostra Eu1 ($\tau_1 = 0,09$ ms, $\tau_2 = 0,34$ ms) até a Eu5 ($\tau_1 = 0,18$ ms, $\tau_2 = 0,42$ ms). Essa variação é atribuída à mudança nos mecanismos que governam os decaimentos radiativos do estado 5D_0 do Eu^{3+} nos híbridos à medida que a quantidade de dopante no material é aumentada. Por outro lado, observa-se uma tendência contrária para os tempos de vida da amostra Eu10 ($\tau_1 = 0,07$ ms, $\tau_2 = 0,29$ ms), que são reduzidos pelo efeito de supressão de luminescência por concentração (*“concentration quenching”*) [173,176–179].

Esse efeito é promovido, entre outros fatores, pela formação de *clusters* de Eu^{3+} , tendo em vista que os aglomerados favorecem a transferência de energia entre os íons dopante e, assim, potencializam a desativação do estado 5D_0 por mecanismos não-radiativos. Estes, ocorrem em tempos mais curtos que os processos radiativos, de modo a reduzir o tempo necessário para que o número de íons Eu^{3+} no estado 5D_0 seja reduzido a $1/e$ da quantidade inicial. Portanto, a redução nos valores de τ é mais um indício da presença de *clusters* de Eu^{3+} na estrutura dos híbridos, uma vez que esses aglomerados induzem o efeito de supressão por concentração observado nos tempos de vida dos híbridos [173,176–179].

Apesar de todos os resultados indicarem a formação de quantidades crescentes de *clusters* de Eu^{3+} à medida que o percentual de dopante nos híbridos é aumentado, calculou-se um conjunto de parâmetros espectroscópicos com o objetivo de analisar essa hipótese. A metodologia do cálculo é descrita detalhadamente no Apêndice B (p.173), e os principais parâmetros seguem expressos na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros espectroscópicos dos íons Eu^{3+} calculados a partir das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ e dos espectros de emissão das amostras Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

	Eu1	Eu2,5	Eu5	Eu10
$A_{rad} (ms^{-1})$	0,53	0,49	0,46	0,43
$A_{nrad} (ms^{-1})$	2,80	2,63	2,88	3,42
$\tau_{rad} (ms)$	1,89	2,02	2,19	2,35
$\tau_{exp} (ms)$	0,30	0,32	0,30	0,26
$q_{ef} (\%)$	15,8	15,8	13,7	11,1
n_{H_2O}	2,8	2,6	2,8	3,4
$\Omega_2 (10^{-20} cm^2)$	11,5	10,5	9,52	8,18
$\Omega_4 (10^{-20} cm^2)$	8,3	8,1	7,5	8,2

Fonte: Autoria Própria (2019)

Os valores de A_{rad} decrescem sistematicamente da amostra Eu1 (0,53 ms) para a Eu10 (0,43 ms), enquanto a tendência oposta é seguida pelo parâmetro A_{nrad} , que aumenta no sentido mencionado. Estes padrões de variação estão de acordo com a hipótese de formação de *clusters* de Eu^{3+} porque confirmam o aumento na frequência de decaimentos não-radiativos nos híbridos com maiores quantidades de dopante em suas composições [173,176–179].

De modo análogo, τ_{rad} e τ_{exp} seguem tendências opostas da amostra Eu1 ($\tau_{rad} = 1,89$ ms e $\tau_{exp} = 0,30$ ms) para a Eu10 ($\tau_{rad} = 2,35$ ms e $\tau_{exp} = 0,26$ ms). Os valores únicos de τ_{exp} foram obtidos pelo ajuste das curvas de decaimento com uma função exponencial de primeira ordem e são considerados uma média do tempo de vida de todos os íons Eu^{3+} presentes nas amostras [158–160].

A elevação de τ_{rad} indica que o tempo necessário para o decaimento do estado $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} por processos radiativos aumenta à medida que o percentual de dopante é elevado [161]. Esta tendência é explicada pela redução da taxa A_{rad} , uma vez que esses parâmetros são inversamente proporcionais (*vide* Equação B8, p.177). A elevação de τ_{rad} , porém, não influencia τ_{exp} , que é determinado pelos decaimentos radiativos e não-radiativos do estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} [161]. Esse parâmetro se mantém praticamente constante até a amostra Eu5 porque há um efeito compensatório entre o crescimento de A_{nrad} e a redução de A_{rad} . Já na amostra Eu10, o τ_{exp} é reduzido em virtude do grande aumento dos decaimentos não-radiativos, que são favorecidos pela maior quantidade de *clusters* de Eu^{3+} na estrutura desse híbrido [173,176–179].

As variações de τ_{rad} e τ_{exp} promovem o decréscimo da eficiência quântica (q_{ef}), parâmetro que mensura a contribuição dos processos radiativos para a totalidade dos decaimentos do estado 5D_0 . q_{ef} é reduzido da amostra Eu1 (15,8 %) à Eu10 (11,1 %), o que reitera a maior contribuição de mecanismos não-radiativos para a desativação do estado emissor à medida que a quantidade de dopante no híbrido é aumentada.

O parâmetro n_{H_2O} assume valores similares em todos os híbridos, com uma leve tendência de oscilação e crescimento da amostra Eu1 (2,8) à Eu10 (3,4). A ocorrência de oscilações nos valores de n_{H_2O} é recorrente na literatura e pode ser considerada normal tendo em vista as aproximações necessárias ao cálculo segundo o modelo de Supkowski e Horrocks [182]. Por sua vez, a tendência de crescimento observada está de acordo com as curvas TG, que demonstraram a presença de mais moléculas de água e/ou solventes nos híbridos com maiores quantidades do dopante. O aumento de n_{H_2O} contribui para a elevação de A_{nrad} [162–164], todavia, a discussão dos resultados anteriores demonstra que este é um fator minoritário para definição das propriedades luminescentes dos híbridos em estudo.

Por fim, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) [165,166] foram calculados para analisar a intensidade das interações Eu^{3+} –ligantes e a simetria dos sítios de coordenação ocupados pelo dopante [167–169]. Ω_2 segue uma tendência decrescente da amostra Eu1 ($11,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para a Eu10 ($8,18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), o que indica o estabelecimento de interações menos intensas entre os íons Eu^{3+} e a matriz [169]. Esse resultado corrobora a mudança no ambiente químico do dopante à medida que seu percentual nos híbridos é aumentado, fato já indicado em diversos pontos da discussão dos resultados de fotoluminescência. Ademais, a tendência seguida por Ω_2 ratifica o aumento na simetria dos sítios do Eu^{3+} na amostra Eu10, como indicado pela razão S_{02}/S_{01} .

Ω_4 , que é relacionado às interações de longo alcance dos íons Eu^{3+} [167–169], não segue um padrão de variação bem definido e oscila entre valores similares nas quatro amostras. Esse comportamento indica que não há diferenças significativas nas interações entre os íons Eu^{3+} e o ambiente químico a partir de sua segunda esfera de coordenação. Driesen e colaboradores [88] associam também os valores de Ω_4 com a dureza do material, de modo que pode-se inferir que os híbridos Eu1 à Eu10 mantêm grande similaridade em relação a essa propriedade, independentemente da formação dos *clusters* de Eu^{3+} em sua estrutura.

A discussão dos resultados desta seção demonstrou que o material híbrido Eu1 apresenta características estruturais e propriedades luminescentes otimizadas em relação às amostras com maiores quantidades de dopante em suas composições. Por esta razão, os estudos apresentados nas seções seguintes utilizaram sempre a razão $Eu^{3+}/_{MPTS} = 0,01$ na síntese dos híbridos.

4.3 – Influência do conteúdo polimérico sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA

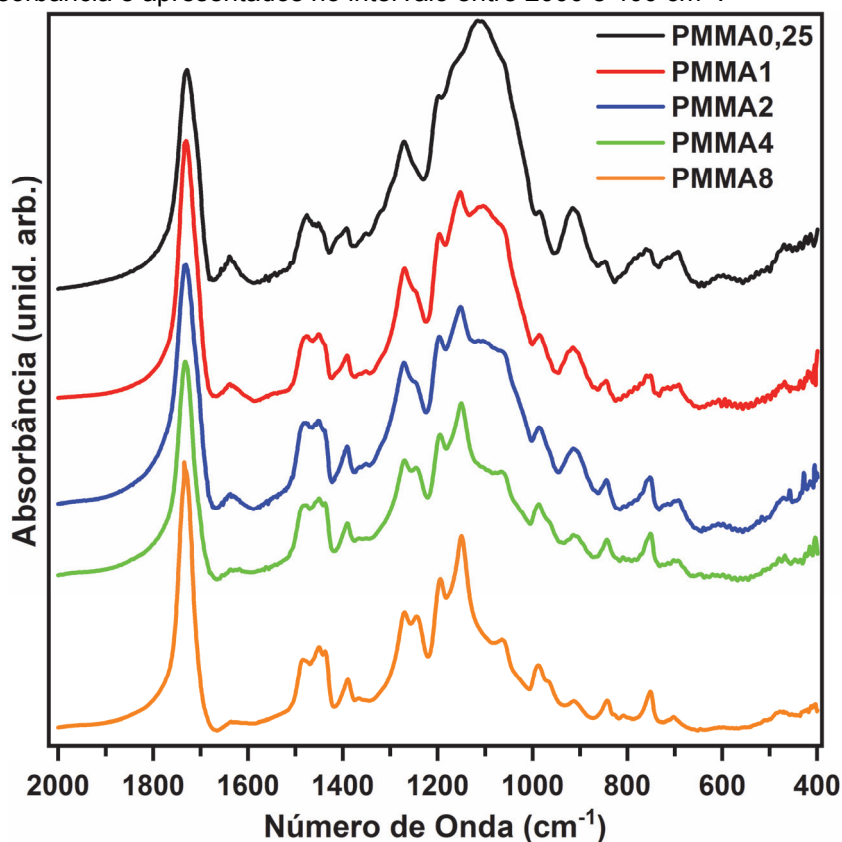
Esta seção tem por objetivo analisar as alterações nas características estruturais e nas propriedades luminescentes de híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA induzidas pelo aumento do conteúdo polimérico na composição desses materiais. Para tal, sintetizou-se amostras com razões molares $MMA/_{MPTS}$ iguais a 0,25, 1, 2, 4 e 8, sendo estas designadas PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8, respectivamente. Com esse estudo, pretende-se compreender a influência da maior quantidade de moléculas de MMA no sol inicial sobre as reações do processo sol-gel e, por conseguinte, sobre a formação da estrutura dos materiais híbridos. Ademais, os efeitos promovidos pelo aumento do número de grupos carbonílicos na matriz sobre a coordenação dos íons Eu^{3+} e sobre as propriedades luminescentes dos híbridos serão avaliados.

4.3.1 – Caracterização Estrutural

A análise da estrutura das amostras com diferentes quantidades de polímero em suas composições foi realizada por meio das técnicas de FTIR, RMN ^{29}Si , TG e SAXS, de modo a caracterizar os grupos funcionais, a estabilidade térmica e as estruturas que compõem as fases orgânica e inorgânica dos híbridos.

A Figura 30 apresenta o intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} dos espectros de FTIR dos híbridos PMMA0,25 à PMMA8. É importante salientar que esses resultados foram obtidos no modo de absorbância do espectrofotômetro, sendo, portanto, diferentes dos espectros apresentados nas seções anteriores por suas bandas serem centradas em pontos de máximo. Essa mudança foi feita no intuito de melhorar os procedimentos de ajuste e decomposição das bandas, como realizado na análise dos resultados das seções anteriores.

Figura 30: Espectros de FTIR das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 obtidos no modo de absorbância e apresentados no intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria (2019)

De modo geral, os espectros de FTIR das amostras são formados por bandas análogas às atribuídas na Tabela 6 (tópico 4.1.1, p. 40) e a discussão dos resultados será focada apenas nas alterações promovidas pelo aumento do conteúdo polimérico na composição dos híbridos.

É nítido que os perfis espectrais são modificados da amostra PMMA0,25 para a PMMA8, sendo destacável a mudança na relação entre as intensidades da banda associada a grupos C=O ($\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$ [105–107]) e o conjunto de bandas atribuído às estruturas derivadas da sílica ($1250\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ [108,109]). Enquanto o espectro do híbrido PMMA0,25 é governado pelo conjunto de bandas relacionado à fase inorgânica, os espectros dos demais híbridos têm a banda de grupos C=O como o sinal mais intenso. Essa alteração é explicada pelo aumento do número de carbonilas nas amostras com maiores conteúdos poliméricos.

Deve-se também destacar a redução gradual da intensidade da banda de grupos C=C ($\sim 1638 \text{ cm}^{-1}$ [105–107]) à medida que a composição das amostras é modificada. Essa afirmação é corroborada pelo cálculo da razão $S_{\text{C=O}}/S_{\text{C=C}}$, cujos valores aumentam do híbrido PMMA0,25 (16,1) para o PMMA8 (67,1) e confirmam o aumento

significativo da quantidade de carbonilas por grupo C=C nas cadeias poliméricas dos híbridos. A pequena proporção de grupos vinílicos nas amostras é indicado também pelas bandas associadas a carbonilas conjugadas a ligações C=C ($\sim 1601\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1546\text{ cm}^{-1}$ [115]), que formam ombros de baixa intensidade nos espectros de todos os híbridos.

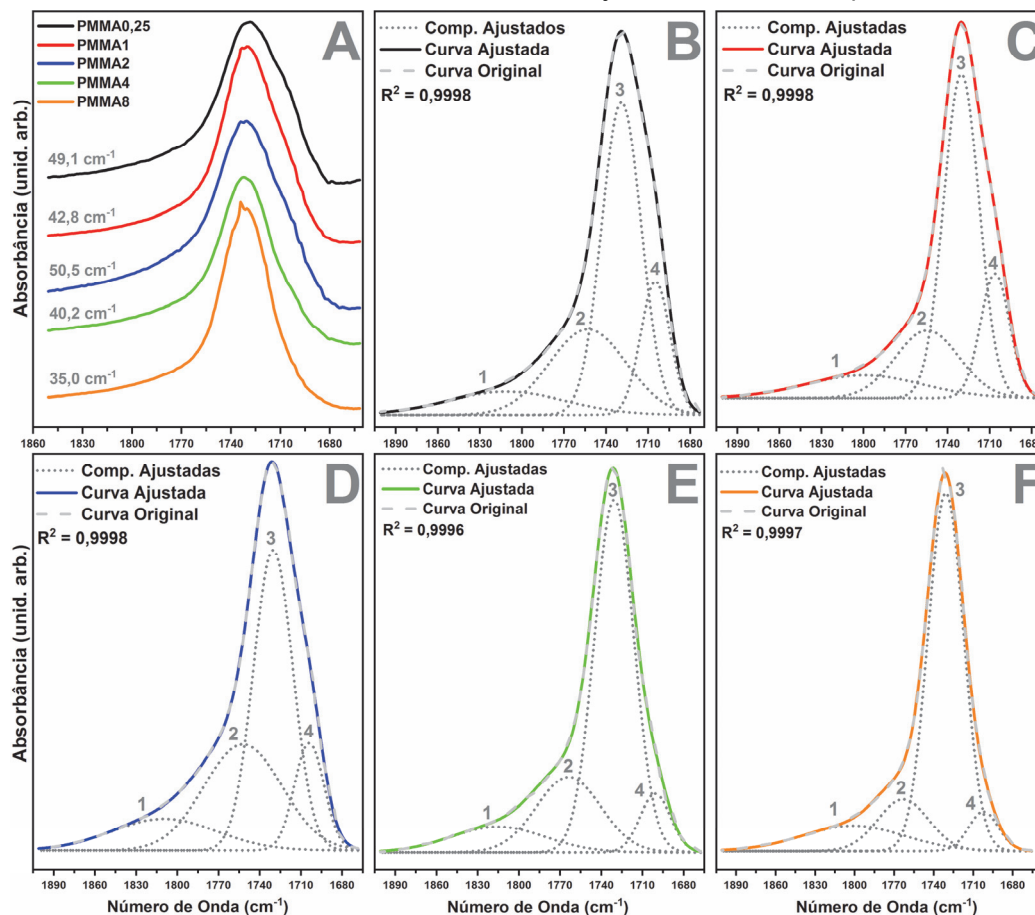
Como as ligações C=C estão presentes apenas em moléculas de MMA ou MPTS que não foram polimerizadas [105–107] e em cadeias com terminações vinílicas [123], a redução da quantidade desses grupos denota crescimento do grau de polimerização e/ou aumento do percentual de cadeias regulares nos híbridos com quantidades de polímero mais elevadas em suas composições.

É notório na Figura 30 que as bandas em $\sim 1436\text{ cm}^{-1}$ (δ_{asC-H} [105]), $\sim 1392\text{ cm}^{-1}$ (δ_{sC-H} [105]), $\sim 1243\text{ cm}^{-1}$ (ν_{C-O} [112]) e $\sim 1154\text{ cm}^{-1}$ (ν_{C-O} [112]) são intensificadas do espectro da amostra PMMA0,25 ao espectro da PMMA8. Por sua vez, as intensidades das bandas com baricentros em 916 cm^{-1} (δ_{Si-OH} [106–109]), 694 cm^{-1} ($\delta_{Si-O-Si}$ [106–109]) e 600 cm^{-1} (δ_{O-Si-O} [106–109]) são diminuídas à medida que o conteúdo polimérico nos híbridos é aumentado. Enquanto as bandas intensificadas são oriundas de grupos nas cadeias de PMMA, as que tem suas intensidades reduzidas são associadas a grupos característicos da fase inorgânica, de modo que as variações observadas podem ser atribuídas ao aumento no percentual de fase orgânica em relação à composição total dos híbridos.

O intervalo em que ocorre a banda associada a grupos C=O ($1850\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$) foi ampliado para a análise minuciosa de seu perfil e o resultado é apresentado na Figura 31A. É nítida uma tendência de estreitamento da banda analisada, cujos valores de *FWHM* decrescem do híbrido PMMA0,25 ($49,1\text{ cm}^{-1}$) para o PMMA8 ($35,0\text{ cm}^{-1}$), à exceção do PMMA2 ($50,5\text{ cm}^{-1}$) que contraria o padrão observado. A redução da *FWHM* indica que a similaridade dos grupos carbonílicos é maior na estrutura do híbrido com conteúdo polimérico mais elevado. Essa observação foi analisada por meio do ajuste e da decomposição da banda em suas componentes, sendo os resultados demonstrados nas Figuras 31B-F.

Os ajustes, realizados por um método análogo ao de Bermudez e colaboradores [57,65], revelaram a presença de quatro componentes similares às designadas ii, iii, iv e v no ajuste do espectro da amostra PMMA (tópico 4.1.1, p.41). Isto demonstra a reprodutibilidade e a confiabilidade desse tipo de análise.

Figura 31: A: Ampliação do intervalo entre 1850 e 1650 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8. B–F: Ajuste das bandas ampliadas.



Fonte: Autoria própria (2019)

As áreas das componentes foram utilizadas para estimar o percentual de cada “tipo” de carbonila na composição da fase orgânica dos híbridos e os resultados são apresentados na Tabela A9 (p.162) [119,120]. Nesta, observa-se que a componente 3 ($\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$), atribuída a grupos carbonílicos não coordenados por íons Eu^{3+} [28,67], representa percentuais crescentes à medida que o conteúdo polimérico é aumentado da amostra PMMA0,25 (48,6 %) à PMMA8 (66,6 %). Este comportamento é explicado pela equivalência da quantidade de dopante em todos os híbridos ($\text{Eu}^{3+}/_{\text{MPTS}} = 0,01$), de modo que a elevação do conteúdo polimérico faz com que cresça o número de carbonilas e haja um maior percentual desses grupos aos quais não há íons Eu^{3+} coordenados.

Em consonância com o crescimento do percentual da componente 3, nota-se o decréscimo da componente 4 ($\sim 1703 \text{ cm}^{-1}$), que é relativa a carbonilas coordenadas pelos íons Eu^{3+} [57,82]. Esses grupos representam percentuais cada vez menores da amostra PMMA0,25 (15,4 %) para a PMMA8 (6,1 %), o que condiz com a quantidade

constante de dopante e o aumento do número de grupos carbonílicos na estrutura dos materiais híbridos.

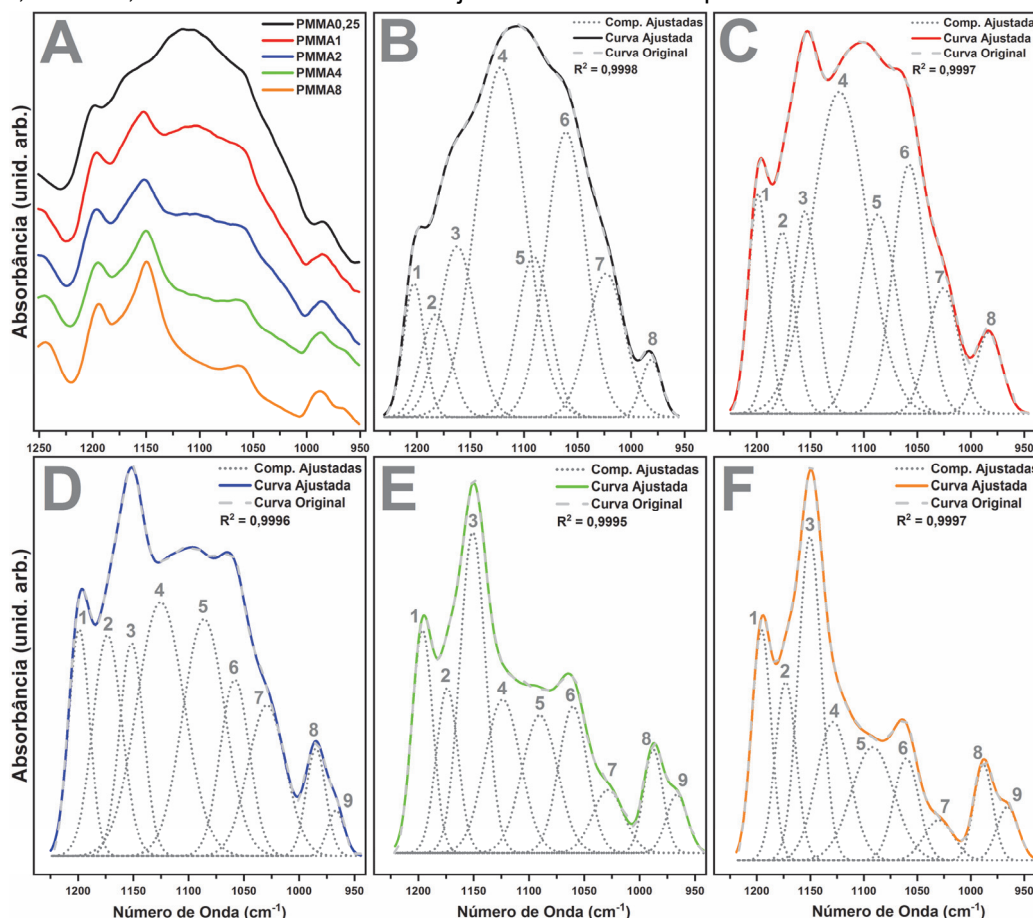
Por sua vez, a componente 2 ($\sim 1754\text{ cm}^{-1}$) é associada às carbonilas “livres” que apresentam interações menos intensas com a matriz híbrida do que os demais grupos carbonílicos [113,114]. A proporção dessas carbonilas é significativamente reduzida da amostra PMMA0,25 (25,7 %) para a PMMA8 (13,8 %), o que confirma o maior grau de polimerização e a maior presença de cadeias poliméricas regulares nos híbridos sintetizados com razões $MMA/MPTS$ mais elevadas. A componente 1 ($\sim 1807\text{ cm}^{-1}$), por fim, é oriunda de carbonilas em grupos anidrido, que são frequentemente formados durante a polimerização radicalar de monômeros metacrílicos como o PMMA [110,111].

A análise minuciosa do intervalo entre 1250 e 950 cm^{-1} , em que estão presentes as principais bandas oriundas das estruturas derivadas da sílica, também foi realizada e a ampliação dessa região é destacada na Figura 32A. Nesta, nota-se uma grande variação do perfil espectral à medida que o conteúdo polimérico do híbrido é elevado. Enquanto na amostra PMMA0,25 a sobreposição das bandas torna essa região pouco definida, há o aumento da definição dos sinais a partir da amostra PMMA2 em virtude da intensificação das bandas em $\sim 1176\text{ cm}^{-1}$ (ν_{C-O} [112]), $\sim 1154\text{ cm}^{-1}$ (ν_{C-O} [112]) e $\sim 1059\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{Si-O-Si}$ [108,109]). A região em análise foi ajustada para decomposição das bandas sobrepostas e os resultados são apresentados na Figura 32B-F.

O ajuste revelou a sobreposição de 8 bandas no intervalo espectral dos híbridos PMMA0,25 e PMMA1, enquanto 9 sinais foram observados nos espectros das demais amostras. De acordo com a literatura [106–109], as bandas presentes nessa região são associadas a várias estruturas derivadas da sílica, como cadeias lineares e “blocos” tridimensionais complexos (T_7 e T_8 : ilustrados na Figura 33 [106,107]), cujas ligações Si–O–Si dão origem às bandas 3 ($\sim 1125\text{ cm}^{-1}$), 5 ($\sim 1091\text{ cm}^{-1}$), 6 ($\sim 1061\text{ cm}^{-1}$) e 7 ($\sim 1023\text{ cm}^{-1}$). A contribuição percentual da área de cada banda para a área total da região espectral foi utilizada para analisar a composição da fase inorgânica dos híbridos de modo análogo aos trabalhos de Fidalgo e colaboradores [119,120]. Como resultado, observou-se modificações induzidas pelo aumento no conteúdo polimérico.

A Tabela A10 (p.163) apresenta os valores obtidos a partir dos ajustes e nota-se tendências decrescentes dos percentuais das bandas relativas a cadeias lineares (6: 1059 cm^{-1} [106–109]) e a estruturas volumosas como os blocos tridimensionais T_7 e

Figura 32: A: Ampliação do intervalo 1250–950 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8. B–F: Ajuste do intervalo ampliado.

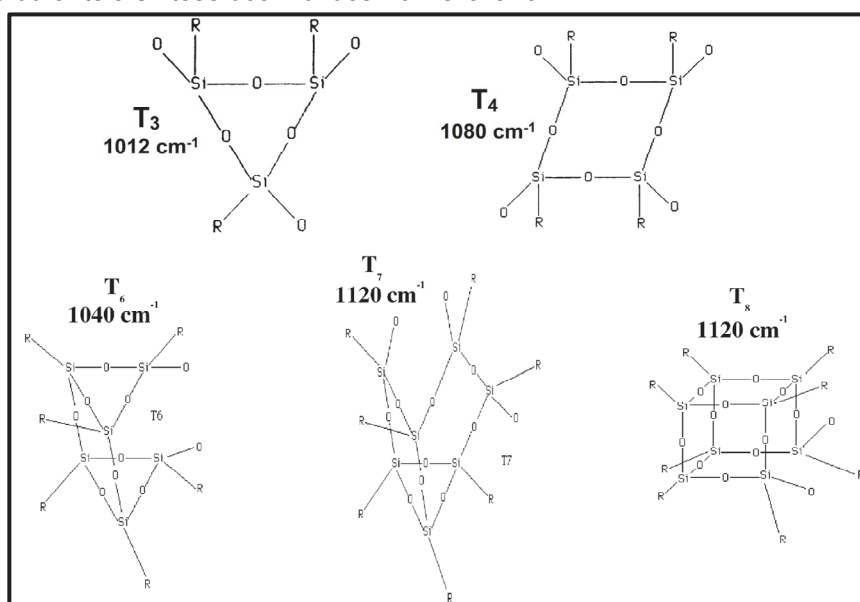


Fonte: Autoria Própria (2019)

T₈ (4: 1125 cm^{-1} [106–109]). Por outro lado, os percentuais das bandas relativas a estruturas compactas, como as T₄ (5: 1089 cm^{-1} [106–109]), e a grupos Si–O–C de moléculas de MPTS não condensadas (1: 1199 cm^{-1} e 8: 985 cm^{-1} [106–109]) aumentam da amostra PMMA0,25 à PMMA8.

Os padrões de variação apresentados na Tabela A10 (p. 163) indicam que as moléculas do monômero MMA diluem as partículas inorgânicas presentes no sol inicial, dificultando a aproximação dessas espécies e promovendo a diminuição do rendimento das reações de hidrólise e condensação. Assim, a formação de estruturas compactas, como as T₄, é favorecida em detrimento às estruturas mais volumosas, como as T₇ e T₈. Ademais, a diluição induz o aumento do número de moléculas de MPTS que não participam das reações de hidrólise e condensação, como indicado pelo aumento dos percentuais das bandas 1 e 8. Essa análise é suportada pelo trabalho de Dahmouche e colaboradores [131], em que um efeito de diluição similar é reportado para materiais híbridos siloxano–PEG e siloxano–PPG.

Figura 33: Representação das estruturas formadas pelas reações de hidrólise / condensação do MPTS em meio ácido durante a síntese dos híbridos Eu^{3+} :siloxano-PMMA.



Fonte: Adaptação de Sassi e colaboradores [106,107]

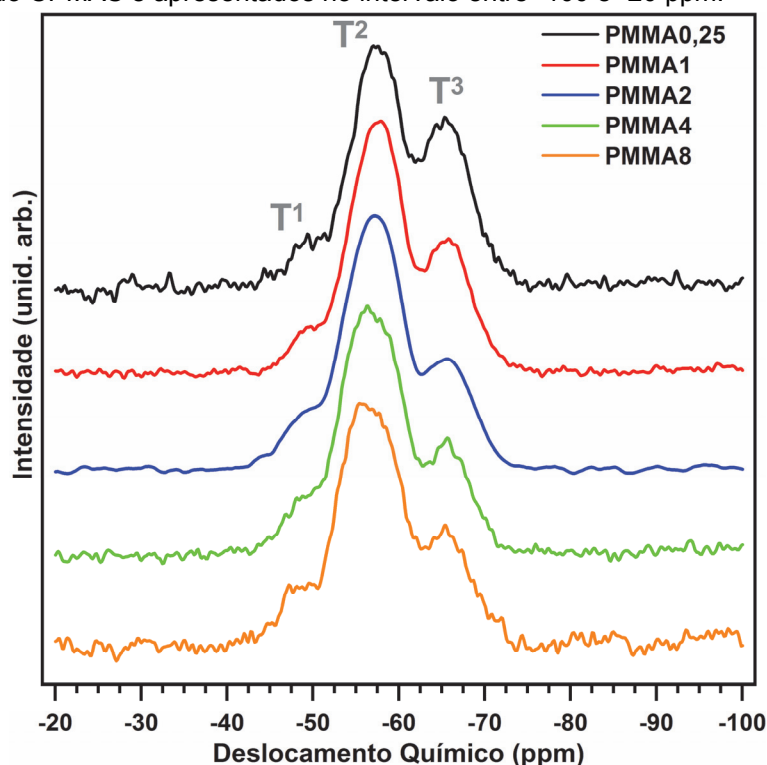
Por fim, nota-se também a presença de bandas relativas à vibração de ligações C–O de ésteres (2: 1176 cm^{-1} e 3: 1155 cm^{-1} [112]) na região espectral ajustada. Como esses grupos estão presentes nas cadeias poliméricas que compõem a fase orgânica dos híbridos, as intensidades relativas dessas bandas crescem à medida que o conteúdo polimérico do material é aumentado e este é o principal fator que promove a alteração do perfil espectral da região.

Os materiais híbridos foram caracterizados por RMN do núcleo de silício (^{29}Si) com o objetivo de analisar os efeitos do aumento da quantidade de PMMA nos híbridos sobre as estruturas que compõem suas fases inorgânicas. Os espectros obtidos com polarização cruzada (CPMAS) são apresentados na Figura 34, em que nota-se a presença de três picos largos associados a estruturas monocondensadas T^1 (- 49 ppm), dicôndensadas T^2 (- 57 ppm) e tricôndensadas T^3 (- 65 ppm) [108,109].

As estruturas T^2 são predominantes na fase inorgânica dos híbridos, tendo em vista que o pico associado a elas é o mais intenso em todos os espectros. Por outro lado, os picos atribuídos a estruturas T^1 e T^3 seguem, respectivamente, tendências ascendentes e descendentes à medida que o conteúdo polimérico das amostras é aumentado.

Essas variações corroboram a discussão dos espectros de FTIR, uma vez que denotam o maior número de estruturas pouco condensadas (T^1) no híbrido com maior quantidade de PMMA em sua composição e no qual o efeito de diluição promovido

Figura 34: Espectros de RMN do ^{29}Si das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 obtidos pelo método CPMAS e apresentados no intervalo entre -100 e -20 ppm.



Fonte: Autoria Própria (2019)

pelas moléculas de MMA é maior (PMMA8). Enquanto isso, a presença de estruturas totalmente condensadas (T^3) é mais significativa na amostra PMMA0,25, preparada com a menor razão $MMA/MPTS$ e que, por isso, sofre uma diluição menos pronunciada das moléculas de MPTS.

A fim de realizar discussões mais precisas sobre as estruturas que compõem a fase inorgânica dos híbridos, obteve-se espectros quantitativos de RMN e procedeu-se o ajuste para decomposição dos picos que os formam. Os resultados desse procedimento são expressos na Tabela A11 (p.164) e confirmam a discussão dos espectros qualitativos por demonstrarem o crescimento do percentual de estruturas T^1 e a redução da quantidade de estruturas T^3 da amostra PMMA0,25 ($T^1 = 12,8\%$; $T^3 = 35,1\%$) para a PMMA8 ($T^1 = 28,1\%$; $T^3 = 17,6\%$).

O grau de condensação (C_d) das estruturas inorgânicas foi calculado para todas as amostras com o objetivo de comparar os rendimentos das reações de hidrólise e condensação nos híbridos estudados. Esse parâmetro, comumente discutido na literatura [118,183–185], representa a média ponderada do número de grupos Si–O–Si formados em relação ao total que poderia ser originado na estrutura das amostras. O cálculo em questão foi realizado utilizando a Equação 8:

$$C_d = \left(\frac{1 \cdot A_{T^1} + 2 \cdot A_{T^2} + 3 \cdot A_{T^3}}{3 \cdot A_{tot}} \right) \cdot 100 \% \quad (\text{Eq. 8})$$

C_d = grau de condensação das estruturas de silício da fase inorgânica

A_{T^n} = área sob o pico relativo às unidades estruturais T^n

A_{tot} = área sob a totalidade do espectro de RMN

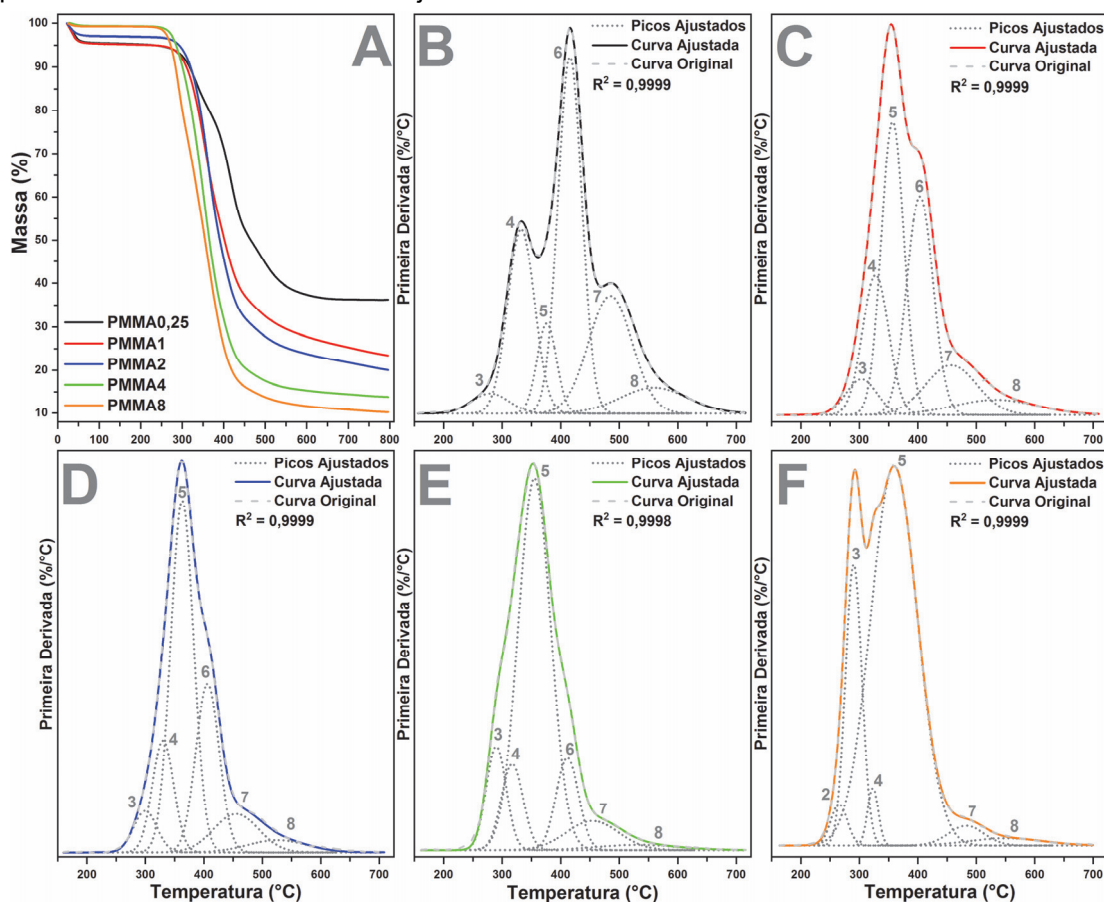
Os valores de C_d são reduzidos da amostra PMMA0,25 (74,1 %) para a PMMA8 (63,2 %), tendência promovida principalmente pela menor presença de unidades T^3 (totalmente condensadas) nas estruturas de sílica dos híbridos com maior conteúdo polimérico. Essa variação corrobora a influência da quantidade de moléculas de MMA sobre os mecanismos de formação dos materiais híbridos, uma vez que o rendimento das reações de condensação é diminuído pela diluição das moléculas do precursor inorgânico (MPTS). Portanto, os resultados de RMN ratificam a análise dos espectros de FTIR e demonstram que o C_d das estruturas que compõem a fase inorgânica está diretamente relacionado ao conteúdo polimérico dos híbridos [131].

Análise por TG foram realizadas com o objetivo de avaliar os efeitos do aumento do conteúdo polimérico sobre o comportamento térmico das amostras. Os resultados obtidos seguem apresentados na Figura 35A, em que nota-se a mudança no perfil de decomposição das amostras à medida que a quantidade de polímero em suas composições é aumentada.

O primeiro evento, que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 120 °C, decompõe percentuais de massa cada vez menores da amostra PMMA0,25 (4,5 %) à PMMA8 (0,8 %), indicando o menor número de moléculas remanescentes do processo de síntese na estrutura das amostras [87]. Pode-se inferir que a característica hidrofóbica das cadeias poliméricas reduz as interações entre as estruturas derivadas da sílica e moléculas de solventes, minimizando a presença destas nos híbridos estudados

O decréscimo do percentual de massa decomposto no primeiro evento também é atribuído à menor quantidade de moléculas adsorvidas nos poros da estrutura dos híbridos com maior conteúdo polimérico. Ambos os modelos estruturais propostos por Sassi e colaboradores [106] e Carvalho e colaboradores [128] estabelecem que as cadeias poliméricas de híbridos siloxano-PMMA ocupam os poros constituídos pelos espaços entre as estruturas de silício da fase inorgânica desses materiais. Assim, é

Figura 35: A: Curvas TG das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 obtidas da temperatura ambiente a 800 °C. B-F: Ajuste do intervalo entre 150 e 700 °C das curvas DTG.



Fonte: Autoria Própria (2019)

plausível que o aumento na quantidade de polímero diminua as dimensões dos poros em que a adsorção poderia ocorrer [103].

Após o término do evento 1, as curvas TG formam patamares que indicam a estabilidade térmica da estrutura dos materiais até temperaturas mais elevadas nos híbridos PMMA0,25–PMMA2 (~260 °C) do que nas PMMA4 e PMMA8 (~230 °C). A estabilidade térmica dos híbridos com menores quantidades de polímero em suas composições é maior em virtude da atuação das estruturas inorgânicas como “gaiolas” (“cages”) que minimizam os efeitos da elevação da temperatura sobre as cadeias poliméricas e retardam sua decomposição [123,128]. As amostras preparadas com maiores razões $MMA/MPTS$ são formadas por estruturas inorgânicas menores e mais dispersas, de modo que o polímero fica mais suscetível à decomposição térmica.

Jesus [186] demonstrou que o PMMA sintetizado por polimerização radicalar em condições similares às dos híbridos em análise permanece estável até apenas 150 °C, o que confirma a tendência de decomposição das amostras com maiores conteúdos poliméricos em temperaturas mais baixas.

Depois dos patamares, as curvas TG apresentam uma grande perda de massa que se prolonga até aproximadamente 700 °C e é promovida, principalmente, pela decomposição das cadeias poliméricas dos híbridos [123]. Este processo resulta em perfis diferentes nas curvas TG, porém as distinções são mais nítidas nas curvas DTG, que são representadas junto com seus ajustes nas Figuras 35B-F. A decomposição desses resultados nos eventos térmicos individualizados possibilitou a obtenção dos parâmetros $T_{máx}$ e $\%M_d$ que são apresentados na Tabela A12 (p.164) [125–127].

O percentual de massa decomposto em cada evento térmico segue padrões de variação bem definidos à medida que a quantidade de polímero na composição das amostras é aumentada. A despolimerização por quebra de ligações “cabeça-cabeça” [121–123], representada nas curvas DTG pelos eventos 2 ($T_{máx} \cong 265$ °C) e 3 ($T_{máx} \cong 290$ °C), envolve percentuais crescentes do híbrido PMMA0,25 (2,0 %) ao PMMA8 (19,0 %). Isto denota uma maior tendência de formação dessas conexões à medida que o conteúdo polimérico das amostras é aumentado. Assim, pode-se associar a menor estabilidade térmica dos híbridos PMMA4 e PMMA8 à presença significativa desses grupos que se decompõem em temperaturas mais baixas [121–123].

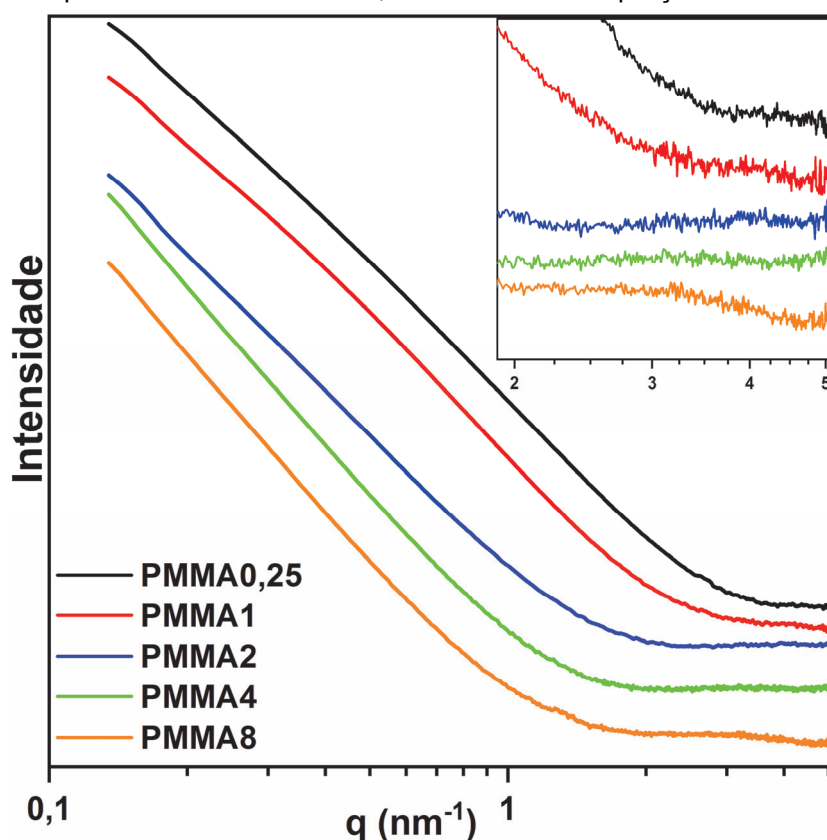
A cisão de ligações que envolvem monômeros com terminações vinílicas é representada nas curvas DTG pelo evento 4 ($T_{máx} \cong 326$ °C), enquanto a quebra de conexões “cabeça-cauda” promove o surgimento dos eventos 5 e 6 ($T_{máx} \cong 362$ °C, 409 °C) [121–123]. Os percentuais de massa decompostos por esses processos de despolimerização seguem tendências opostas à medida que o conteúdo polimérico é aumentado da amostra PMMA0,25 (4: 12,9 %; 5 e 6: 26,5 %) à PMMA8 (4: 2,2%; 5 e 6: 63,4 %). Essa variação está de acordo com a análise dos espectros de FTIR, que indicou uma menor proporção de grupos vinílicos nas cadeias poliméricas dos híbridos sintetizados com razões $^{MMA}/_{MPTS}$ maiores.

Por fim, os eventos 7 e 8 ($T_{máx} \cong 467$ °C, 540 °C) são atribuídos à remoção de moléculas de água formadas pelas reações de condensação de grupos silanol (Si–OH) [128,129] e envolvem percentuais decrescentes da amostra PMMA0,25 (17,8 %) para a PMMA8 (4,4 %). A diminuição dos valores associados a esse processo é decorrente da menor representatividade percentual da fase inorgânica (constituída por quantidades iguais de MPTS em todas as amostras) para a composição global dos híbridos. Essa tendência decorre do aumento progressivo da quantidade de polímero nas amostras, o que faz a fase orgânica representar percentuais crescentes. Como o

resíduo à 800 °C é composto por estruturas de silício com pequenos grupos orgânicos fortemente ligados [129,130], o mesmo raciocínio explica a redução dos percentuais de massa que restam após as análises por TG.

Os híbridos em análise nessa seção também foram caracterizados por SAXS e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 36. De modo análogo aos resultados discutidos nas seções anteriores, nenhum segmento das curvas obedeceu à condição $R_g \cdot q < 1$, de modo que a região de Guinier dos híbridos não está no intervalo registrado nas análises [133,134]. Por sua vez, a região de Porod apresentou o aspecto descendente característico dos materiais em estudo e foi ajustada (Figura A12, p. 165) com o objetivo de analisar a fractalidade das estruturas inorgânicas que compõem a fase inorgânica das amostras. A análise foi realizada dividindo o intervalo 0,1–2 nm⁻¹ em dois segmentos com o objetivo de obter ajustes lineares fidedignos e a Tabela 13 (p. 165) expressa os valores de q e d_f obtidos.

Figura 36: Curvas de SAXS em escala logarítmica (log–log) dos híbridos PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 apresentadas no intervalo 0,1–5 nm⁻¹. *Inset:* Ampliação do intervalo 2,0–5,0 nm⁻¹.



Fonte: Autoria Própria (2019)

O segmento 1 ($0,13 \leq q \leq 0,57$) da região de Porod é resultado do espalhamento de raios X promovido por partículas com dimensões entre 11,0 e 48,3 nm, sendo estas

os *clusters* de sílica formados pela aglomeração das partículas elementares [131,132]. Os d_f obtidos indicam que esses aglomerados são superfícies fractais, isto é, estruturas densas e compactadas, mas com rugosidade superficial [134]. Nota-se ainda uma tendência ascendente dos d_f da amostra PMMA0,25 (3,17) para a PMMA8 (3,97). Isto indica uma redução da rugosidade da superfície dos *clusters* de sílica ao passo que a quantidade de polímero na composição do híbrido é aumentada.

O crescimento mencionado resulta nos valores $d_f = 4,01$ para a amostra PMMA4 e $d_f = 3,97$ para a PMMA8, que caracterizam os *clusters* fractais desses híbridos como superfícies lisas, sem a rugosidade demonstrada pelos demais [133]. Tecnicamente, a PMMA8 é classificada como uma superfície fractal, porém a grande proximidade de sua d_f e 4,0, juntamente à tendência ascendente observada, permitem considerar esse valor dentro do grupo das partículas com superfícies lisas. Segundo Pires [133] esse tipo de *cluster* tem por característica a distribuição homogênea de densidade eletrônica, que varia apenas na interface que a separa da matriz. Assim, infere-se a maior compactação das estruturas inorgânicas nas amostras com maiores conteúdos poliméricos, o que está de acordo com a discussão dos resultados de FTIR.

O segmento 2, que compreende valores de q acima de $0,44 \text{ nm}^{-1}$ e corresponde a partículas menores que $\sim 14,3 \text{ nm}$, foi ajustado com retas que indicaram valores de d_f característicos de superfícies fractais ($3,23 \leq d_f \leq 3,65$) e que oscilaram sem um padrão bem definido. Com esse resultado, infere-se que as partículas elementares de sílica também são densas e a rugosidade de suas estruturas é restrita à superfície.

É nítido na Figura 36 que a região de Porod termina em valores de q menores à medida que aumenta a quantidade de polímero na composição dos híbridos. Esse comportamento pode ser atribuído à redução da diferença de contraste da densidade eletrônica entre as fases orgânica e inorgânica [128], que pode ser promovida pelo predomínio das cadeias de PMMA nas amostras com maiores conteúdos poliméricos. Com essa redução, a intensidade torna-se muito baixa e há formação do patamar observado na região de Bragg das curvas de SAXS dos materiais híbridos [133,134].

Na ampliação da região de maiores valores de q , apresentada no *inset* da Figura 36, observa-se a ocorrência de um pico de baixa intensidade nos patamares da região de Bragg. Utilizou-se a relação entre a posição ($q_{m\acute{a}x}$) desse pico e a distância média (d_m) entre as estruturas inorgânicas dispersas na matriz polimérica [128] para calcular a d_m a partir da Equação 4. Os resultados são expressos na Tabela A13 (p.166).

Observa-se o deslocamento do $q_{m\acute{a}x}$ para valores mais baixos à medida que o conteúdo polimérico nas amostras é elevado, o que denota o aumento da distância média entre os *clusters* de sílica da amostra PMMA0,25 ($d_m = 14,4 \text{ \AA}$) para a PMMA8 ($d_m = 19,9 \text{ \AA}$). Esse resultado indica que a maior quantidade de polímero na composição dos híbridos induz a formação de cadeias poliméricas mais longas, que aumentam a distância entre os *clusters* inorgânicos e, por conseguinte, elevam o nível de dispersão dessas estruturas [131]. Isto ratifica a discussão das curvas TG/DTG, que demonstraram uma diminuição na estabilidade térmica dos híbridos promovida pelo menor “efeito protetor” exercido pela fase inorgânica sobre as cadeias de PMMA dos híbridos com maiores conteúdos poliméricos.

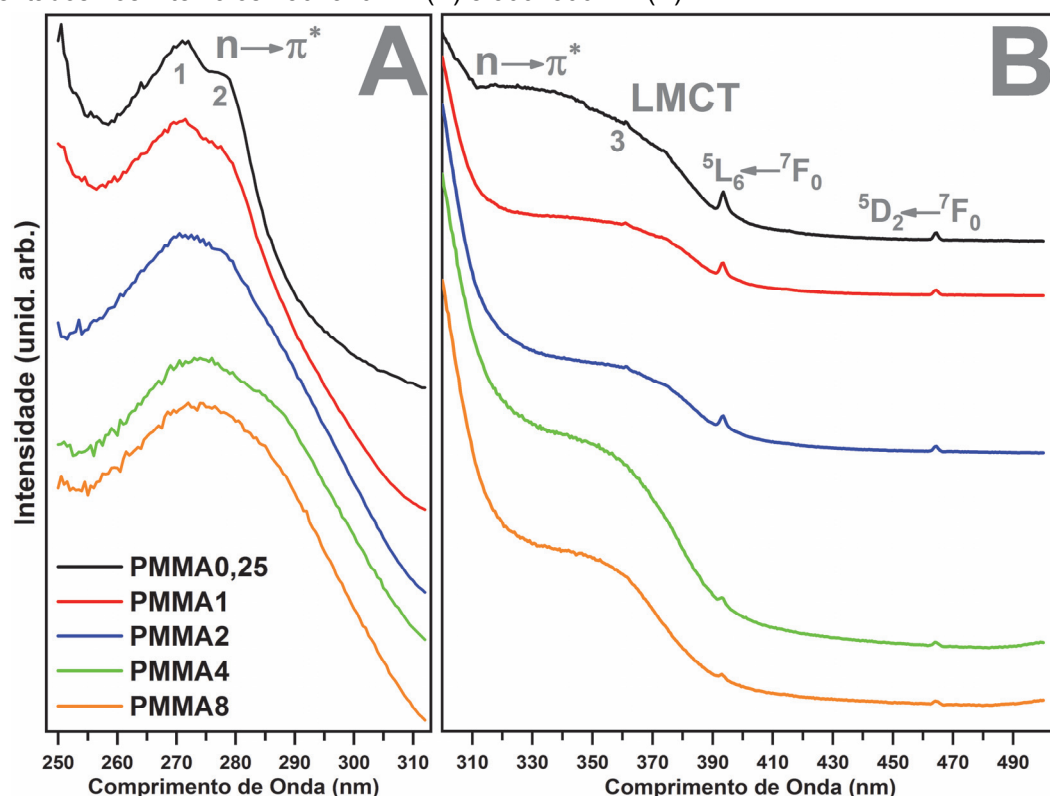
4.3.2 – Fotoluminescência

A análise das propriedades luminescentes dos híbridos PMMA0,25–PMMA8 foi realizada a partir de espectros de excitação e emissão, além de curvas de decaimento do estado 5D_0 . Como as atribuições das bandas são idênticas às feitas nas seções anteriores, a discussão terá como foco a influência exercida pelo conteúdo polimérico das amostras sobre a coordenação dos íons Eu^{3+} na estrutura dos híbridos e sobre a luminescência dos materiais dopados.

Os espectros de excitação foram obtidos monitorando a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{m\acute{a}x} \cong 612 \text{ nm}$) e são apresentados na Figura 37. Assim como nas seções anteriores, dividiu-se o intervalo espectral para otimizar a visualização dos resultados. Na parte A da Figura 37, a banda atribuída a transições $n \rightarrow \pi^*$ de grupos C=O não-conjugados [138,139] tem o seu perfil modificado e perde definição à medida que a quantidade de polímero na composição da amostra é aumentada.

O desdobramento da banda nas componentes 1 (272 nm) e 2 (278 nm) é nítido no espectro do híbrido PMMA0,25, porém, essa definição é gradualmente diminuída e a banda alargada ao passo que o conteúdo polimérico dos híbridos aumenta. Essa tendência é resultado do deslocamento para menores energias da componente 2 nos espectros das amostras PMMA4 e PMMA8. A ocorrência dessa banda nos espectros de excitação deve-se à transferência de energia das carbonilas para os íons Eu^{3+} , de modo que as modificações notadas podem ser atribuídas a mudanças na esfera de coordenação desses íons à medida que a disponibilidade de grupos carbonílicos é aumentada e as interações Eu^{3+} –ligantes são alteradas.

Figura 37: Espectros de excitação das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 apresentados nos intervalos 250–310 nm (A) e 300–500 nm (B).



Fonte: Autoria Própria (2019)

Devido à capacidade de coordenação das carbonilas, demonstrada nas seções anteriores, é esperado que os sítios de coordenação dos íons Eu^{3+} nos híbridos com maiores conteúdos poliméricos envolvam um número maior desses grupos. Essa tendência de coordenação às carbonilas minimiza as interações com outros ligantes em potencial, como grupos silanol (Si-OH), íons Cl^- remanescentes do $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e moléculas dos solventes utilizados no processo de síntese (H_2O e $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-OH}$). Carlos e colaboradores [58] reportaram alterações significativas nos espectros de excitação e emissão de materiais híbridos promovidas pela variação do número de carbonilas na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , de modo que este fator é, por certo, de grande importância para a análise dos resultados apresentados nesta seção.

No intervalo espectral apresentado na Figura 37B, é destacável a presença da banda larga formada pela sobreposição dos sinais associados às transições $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas conjugadas a ligações C=C [138,139] e aos processos de transferência de carga ligantes $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (LMCT) [140,141]. Os grupos carbonílicos (O=C)–(C=C) estão presentes apenas nos segmentos com terminações vinílicas das cadeias de PMMA, de modo que a diminuição da intensidade relativa da parte inicial (~ 320 nm) da banda

em análise é explicada pelo decréscimo da proporção desse tipo de segmento nas cadeias poliméricas das amostras com razões $MMA/MPTS$ maiores. Os espectros de FTIR e as curvas TG/DTG dão suporte a essa discussão por também indicarem uma tendência de redução dos segmentos com terminações vinílicas.

Por fim, as transições 4f-4f mais intensas, $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (393 nm) e $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (464 nm), são distinguíveis na parte B de todos os espectros de excitação, enquanto a transição $^5D_4 \leftarrow ^7F_0$ (362 nm) é notada apenas nos espectros dos híbridos PMMA0,25 à PMMA2 [146]. A diminuição gradual da intensidade relativa dessas bandas é induzida pela menor proporção dos íons Eu^{3+} na composição das amostras, tendo em vista que a quantidade de dopante foi mantida constante na síntese de todos os híbridos.

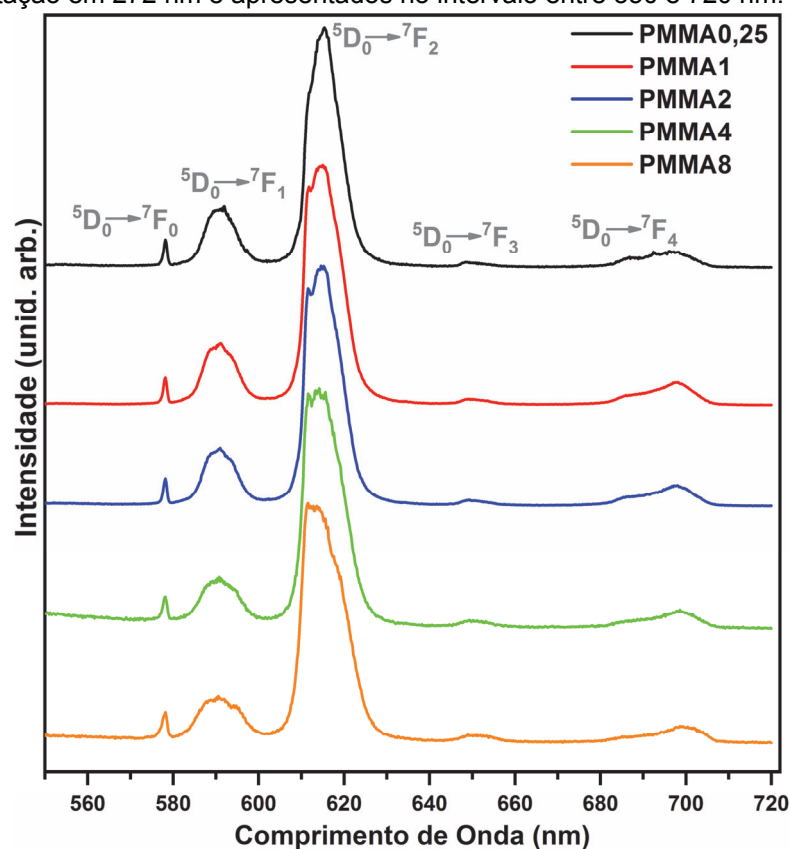
Mais uma vez, os resultados demonstraram que a excitação dos íons Eu^{3+} nos híbridos é mais eficiente pela transferência de energia a partir dos grupos C=O da matriz [148,149] e, por esse motivo, os espectros de emissão apresentados na Figura 38 foram obtidos com excitação em 272 nm.

Embora os espectros de excitação tenham indicado modificações no ambiente químico dos íons Eu^{3+} , a posição do baricentro da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é idêntica (17295 cm^{-1}) nos espectros de emissão de todas as amostras. Isto é nítido na ampliação do intervalo espectral em que essa banda ocorre (Figura A13a, p.166) e indica que a variação do grau de covalência das interações Eu^{3+} -ligante são pequenas à medida que o conteúdo polimérico dos híbridos é aumentado [152,153].

Os valores de *FWHM* das bandas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indicam a distribuição dos íons Eu^{3+} em sítios com simetrias similares [54] e apresentam uma tendência crescente da amostra PMMA0,25 ($28,5\text{ cm}^{-1}$) à PMMA8 ($40,3\text{ cm}^{-1}$). Esse padrão é atribuído à maior heterogeneidade dos ambientes químicos em torno dos íons dopante nos híbridos com maiores conteúdos poliméricos. Assim, os resultados indicam que a maior disponibilidade de grupos C=O para coordenação dos íons Eu^{3+} promove a ocupação de um número crescente de sítios com pequenas diferenças entre si.

A banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é centrada em posições idênticas ($\sim 590,9\text{ nm}$) em todos os espectros (Figura A13b, p.166), porém, nota-se a mudança de seu perfil nos resultados das amostras com maiores conteúdos poliméricos. Isto ocorre em virtude da maior relevância de uma componente cuja posição energética é deslocada para menores energias dos espectros dos híbridos PMMA0,25 à PMMA2 (16852 cm^{-1}) para os PMMA4 e PMMA8 (16828 cm^{-1}).

Figura 38: Espectros de emissão das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 obtidos com excitação em 272 nm e apresentados no intervalo entre 550 e 720 nm.



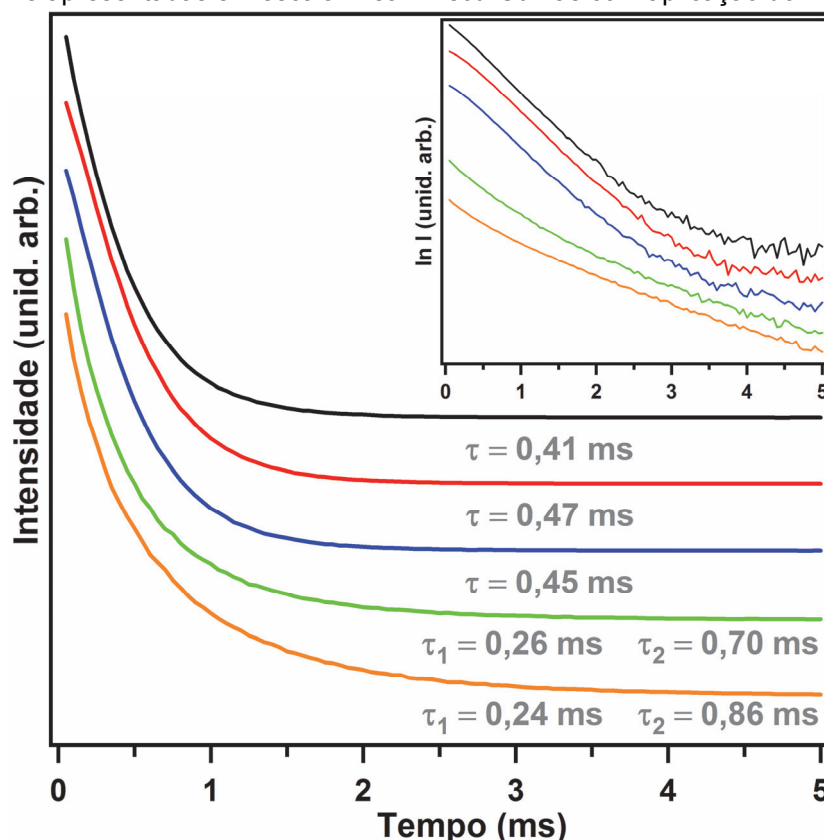
Fonte: Autoria Própria (2019)

De modo análogo, o perfil da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~614,4 nm) também é modificado à medida que o conteúdo polimérico das amostras (Figura A13c, p.166) aumenta. Do espectro do híbrido PMMA0,25 ao PMMA8 observa-se a intensificação da componente centrada em $\sim 16348 \text{ cm}^{-1}$ e a diminuição da intensidade relativa do sinal em $\sim 16250 \text{ cm}^{-1}$. Essa variação confirma que há mudança nos sítios de coordenação ocupados pelo dopante, uma vez que há alterações consideráveis nas intensidades das componentes relativas às transições para diferentes subníveis Stark do estado 7F_2 e o desdobramento desses subníveis é promovido pela influência dos ligantes sobre os níveis eletrônicos dos íons Eu^{3+} [58,187,188].

Os valores da razão S_{02}/S_{01} corroboram a análise isolada das bandas, uma vez que observa-se uma tendência ascendente do híbrido PMMA0,25 (4,2) para o PMMA8 (6,1). Assim, pode-se afirmar que as cadeias poliméricas impõem um ambiente mais assimétrico aos íons Eu^{3+} nas amostras sintetizadas com maiores razões $MMA/MPTS$, sendo este ambiente mais favorável à emissão da transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do que os sítios na estrutura das amostras com menores conteúdos poliméricos.

A análise da fotoluminescência dos materiais híbridos também foi feita por meio das curvas de decaimento do estado 5D_0 e os resultados apresentados na Figura 39 corroboram a ocupação de um número maior de sítios de coordenação diferentes à medida que a quantidade de polímero na composição dos híbridos aumenta.

Figura 39: Curvas de decaimento do estado 5D_0 do Eu^{3+} nos híbridos PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 apresentadas em escala linear. *Inset:* Curvas com aplicação do \ln ao eixo-y.



Fonte: Autoria Própria (2019)

As curvas das amostras PMMA0,25–PMMA2 apresentam perfis similares entre si, enquanto observa-se curvaturas maiores nos decaimentos das amostras PMMA4 e PMMA8. Esse efeito é mais evidente com a aplicação da função logarítmica (\ln) ao eixo-y, como pode ser visto no *inset* da Figura 39. Enquanto as primeiras amostras apresentam decaimentos lineares na parte inicial das curvas, o mesmo não ocorre nas amostras com conteúdos poliméricos maiores, que demonstram perfis curvos ao longo de toda sua extensão e não permitem o ajuste linear de nenhuma região significativa.

Esses resultados indicam que um tempo de vida (τ) é suficiente para a descrição do decaimento da luminescência dos híbridos preparados com menores quantidades de polímero, enquanto pelo menos dois valores (τ_1 e τ_2) são necessários para a

descrição dos decaimentos dos híbridos com maiores conteúdos poliméricos em suas composições [60].

A tendência em discussão foi ratificada pelo ajuste das curvas, pois enquanto os resultados das amostras PMMA0,25–PMMA2 só puderam ser ajustados com funções exponenciais de primeira ordem, as curvas de decaimento das amostras PMMA4 e PMMA8 apresentaram os melhores coeficientes de correlação ($R^2 = 0,9999$) com funções exponenciais de segunda ordem [60]. As curvas ajustadas são representadas na Figura A14 (p.166) e os valores extraídos do ajuste seguem expressos na Tabela A14 (p.167).

A mudança nos perfis das curvas de decaimento dos híbridos PMMA4 e PMMA8, assim como os valores mais elevados de τ_2 , são atribuídos à ativação de diferentes mecanismos de decaimento radiativo. Isto ocorre devido às modificações nos sítios de coordenação dos íons Eu^{3+} , sendo estas promovidas pelo aumento do número de grupos C=O disponíveis à coordenação do dopante [156].

A análise das curvas de decaimento e dos espectros de emissão possibilitou o cálculo de um conjunto de parâmetros espectroscópicos cujos valores são expressos na Tabela 11. O método utilizado para calcular cada parâmetro é descrito em detalhes no Apêndice B (p.173).

Tabela 11: Parâmetros espectroscópicos dos íons Eu^{3+} calculados a partir das curvas de decaimento e dos espectros de emissão das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

	PMMA0,25	PMMA1	PMMA2	PMMA4	PMMA8
$A_{rad} (ms^{-1})$	0,29	0,30	0,32	0,40	0,40
$A_{nrad} (ms^{-1})$	2,1	1,8	1,9	1,7	1,2
$\tau_{rad} (ms)$	3,4	3,3	3,1	2,5	2,5
$\tau_{exp} (ms)$	0,41	0,47	0,45	0,47	0,62
$q_{ef} (\%)$	12,0	14,4	14,6	18,8	24,7
n_{OH}	3,4	2,7	2,9	2,5	1,3
$\Omega_2 (10^{-20} cm^2)$	7,2	7,5	8,1	10,4	10,3
$\Omega_4 (10^{-20} cm^2)$	1,5	1,8	1,8	1,9	1,8

Fonte: Autoria Própria (2019)

A taxa de emissão radiativa (A_{rad}), que é diretamente proporcional à intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} , é aumentada da amostra PMMA0,25 (0,30 ms^{-1}) para a

PMMA8 ($0,40 \text{ ms}^{-1}$). Essa tendência indica que o aumento do conteúdo polimérico na composição dos híbridos induz a intensificação de sua luminescência em virtude da maior frequência com que ocorrem decaimentos radiativos a partir do estado $^5\text{D}_0$. Por outro lado, a taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}) decresce consideravelmente no sentido de aumento da quantidade de polímero nas amostras, indicando a redução da ocorrência de decaimentos não-radiativos a partir do estado emissor.

Os tempos de vida radiativos (τ_{rad}) apresentaram uma tendência de decréscimo da amostra PMMA0,25 ($\tau_{\text{rad}} = 3,4 \text{ ms}$ e $\tau_{\text{exp}} = 0,41 \text{ ms}$) à PMMA8 ($\tau_{\text{rad}} = 2,5 \text{ ms}$ e $\tau_{\text{exp}} = 0,62 \text{ ms}$), enquanto o oposto é observado para os tempos de vida experimentais (τ_{exp}). Tendo em vista a definição de τ_{rad} [161], pode-se afirmar que a redução de seu valor é reflexo do aumento da frequência com que esses processos ocorrem. Por sua vez, o crescimento dos valores de τ_{exp} (obtidos pelo ajuste das curvas com funções exponenciais de primeira ordem) confirma que, de fato, há predomínio dos processos radiativos, uma vez que estes são, em geral, mais longos do que os não-radiativos.

A eficiência quântica (q_{ef}) dos híbridos, determinada a partir da razão entre os valores de τ_{rad} e τ_{exp} , aumenta significativamente da amostra PMMA0,25 (12,0 %) à PMMA8 (24,7 %), indicando que os decaimentos radiativos são gradualmente mais significativos para a desativação do estado $^5\text{D}_0$ à medida que o conteúdo polimérico das amostras é elevado. Essa tendência ascendente de q_{ef} corrobora as discussões anteriores e denota uma grande evolução na luminescência dos híbridos, sendo esta evolução atribuída à coordenação dos íons Eu^{3+} a um número maior de carbonilas e à formação de um sítio mais propício à sua emissão [189].

Ademais, pode-se considerar como fatores secundários a melhor dispersão do dopante, o que inviabiliza a formação de *clusters* e a consequente transferência de energia $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [180,181], além da menor quantidade de grupos hidroxila na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} no híbrido com maior conteúdo polimérico [162–164]. Este fator é comprovado pelos valores de n_{OH} , que decrescem significativamente da amostra PMMA0,25 (3,4) para a PMMA8 (1,3) e, assim, há redução na ocorrência de transferência de energia do Eu^{3+} para níveis vibracionais dos grupos hidroxila.

Deve-se também destacar que o valor de q da amostra PMMA8 (24,7 %) é um dos maiores já reportados para híbridos dopados com sais inorgânicos de lantanídeos [58,59,188,190] e é comparável a materiais dopados com complexos de Eu^{3+} [76,77,191–193]. Para efeito de comparação, a maior eficiência quântica obtida por Li

e Yan [77] e Guo e colaboradores [192] com a incorporação de complexos altamente luminescentes em matrizes similares foi 27,9 %. Este valor é similar ao do híbrido PMMA8, que demonstrou reunir as características necessárias à aplicação no campo da luminescência.

Por fim, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [165,166] também foram calculados e a Tabela 14 demonstra uma tendência ascendente dos valores de Ω_2 do híbrido PMMA0,25 ($7,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para a PMMA8 ($10,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Esse aumento denota a formação de interações Eu^{3+} –ligante mais intensas nos híbridos com maiores conteúdos poliméricos, assim como ratifica o crescimento da assimetria do ambiente químico em torno dos íons Eu^{3+} nessas amostras [169]. Já Ω_4 , que é associado às interações de longo alcance dos íons Eu^{3+} [167–169], não apresenta um padrão de variação bem definido, oscilando entre valores similares nas quatro amostras. Esse comportamento indica que não há diferenças significativas nas interações entre os íons Eu^{3+} e os grupos localizados a partir de sua segunda esfera de coordenação.

Os resultados demonstraram que as propriedades luminescentes das amostras foram otimizadas no híbrido PMMA8. Entretanto, as características estruturais desse material fazem com que ele tenha a menor estabilidade térmica entre os já estudados. Essa dualidade motivou a continuação da pesquisa no intuito de desenvolver híbridos Eu^{3+} :silxano–PMMA que aliem propriedades luminescentes otimizadas e estabilidade térmica elevada.

4.4 – Influência da composição e do conteúdo inorgânico sobre a estrutura e a luminescência de híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA

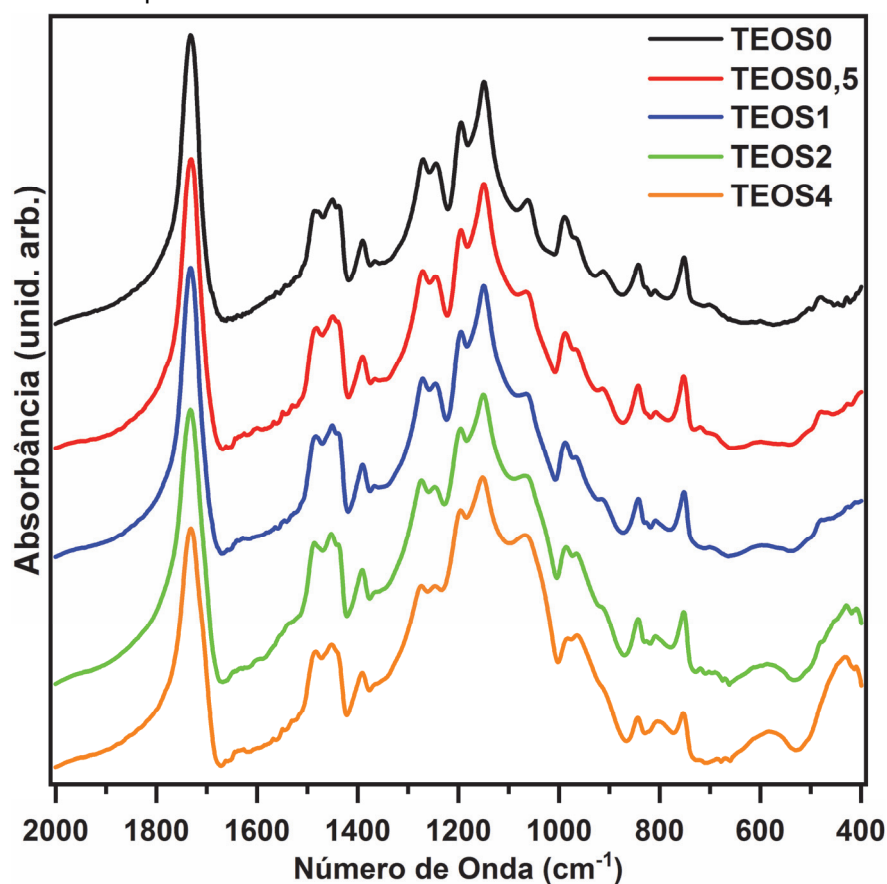
Esta seção tem por objetivo analisar a influência exercida por modificações na composição e no conteúdo da fase inorgânica dos híbridos sobre suas características estruturais e suas propriedades luminescentes. Nesse contexto, as amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 foram sintetizadas utilizando, respectivamente, as razões molares $^{TEOS}/_{MPTS} = 0, 0,5, 1, 2 \text{ e } 4$. Desse modo, pretende-se elucidar os efeitos promovidos pela adição do TEOS sobre a formação das estruturas de sílica e analisar possíveis modificações na luminescência dos íons Eu^{3+} incorporados nos híbridos.

4.4.1 – Caracterização Estrutural

A análise das características estruturais dos materiais híbridos com composições e conteúdos inorgânicos diferenciados pela adição de TEOS foi realizada por meio das técnicas de FTIR, TG e SAXS, que possibilitaram a caracterização dos grupos funcionais, da estabilidade térmica e das estruturas que constituem as fases orgânica e inorgânica das amostras.

A Figura 40 apresenta o intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} dos espectros de FTIR, sendo destacável a mudança na relação entre as intensidades da banda associada às ligações C=O de carbonilas (1731 cm^{-1} [105–107]) e o conjunto de bandas (1250–950 cm^{-1}) atribuídas às estruturas de sílica que constituem a fase inorgânica [108,109]. Embora o sinal oriundo da fase orgânica seja mais intenso no espectro do híbrido TEOS0, sua intensidade relativa é gradualmente diminuída nos espectros dos demais híbridos e o conjunto de bandas entre 1250 e 950 cm^{-1} se torna mais intenso a partir da amostra TEOS2. Esse comportamento confirma a elevação do conteúdo inorgânico das amostras à medida que a adição de TEOS é realizada em maiores proporções.

Figura 40: Espectros de FTIR das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 obtidos no modo de absorbância e apresentados no intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria (2019)

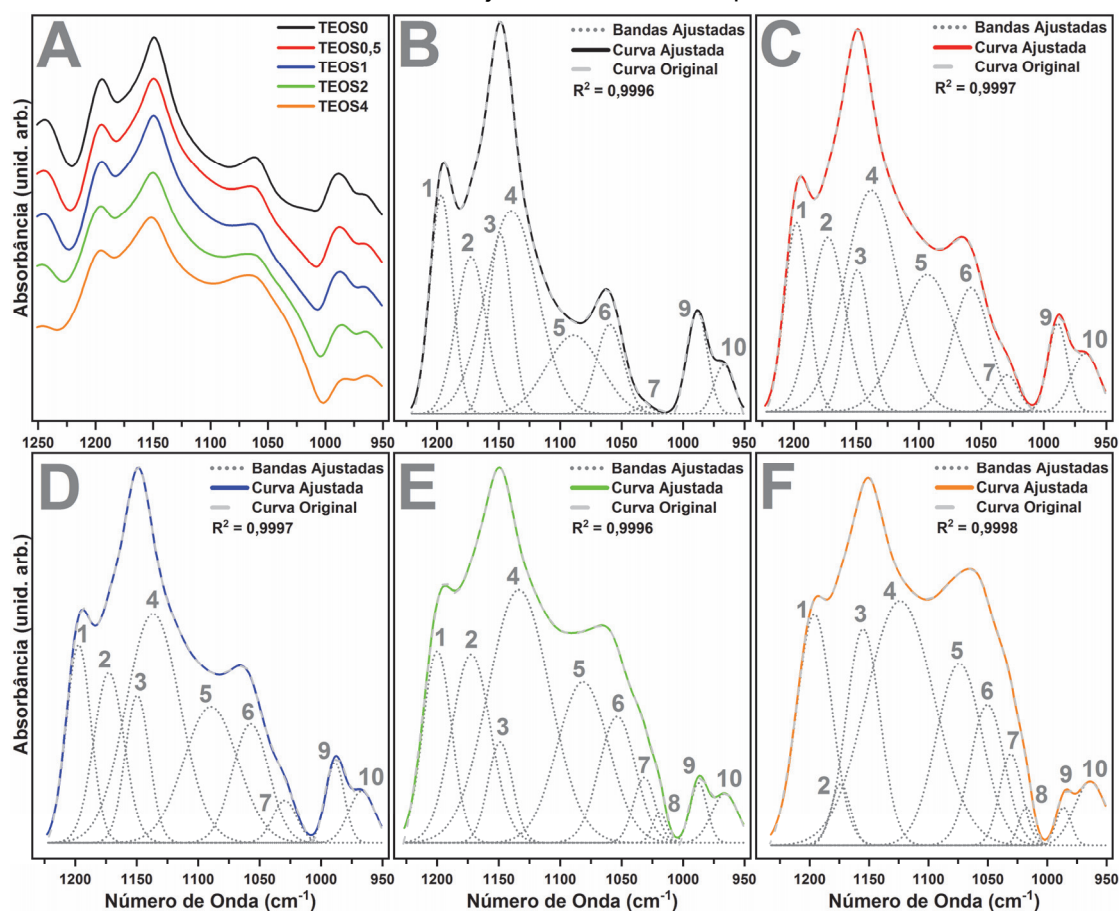
Além da inversão das intensidades relativas, a elevação do conteúdo inorgânico é demonstrada pela intensificação de bandas associadas a grupos presentes na fase inorgânica, como as centradas em 914 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-OH}}$), 810 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$), 755 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-Si-O}}$), 600 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) e 426 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) [106–109]. Por outro lado, as intensidades relativas de sinais característicos de grupos da fase orgânica, como os centrados em 1481 cm^{-1} ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1454 cm^{-1} ($\delta_{\text{asC-H}}$), 1392 cm^{-1} ($\delta_{\text{sC-H}}$), 1274 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) e 1246 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) [105,112], são diminuídas da amostra TEOS0 para a TEOS4.

Essa tendência é contrariada apenas pela banda centrada em 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), cuja intensificação indica a maior presença de grupos vinílicos e/ou moléculas de precursores remanescentes nos híbridos com conteúdos inorgânicos mais elevados. Deve-se, no entanto, destacar que o aumento da intensidade desse sinal é muito influenciada pelo surgimento de uma banda oriunda da vibração de moléculas de água em 1640 cm^{-1} [119], o que denota um maior caráter hidrofílico das amostras com maiores quantidades de TEOS em suas composições.

A ampliação da banda atribuída às ligações C=O de carbonilas, juntamente com o ajuste desse sinal, são apresentados na Figura A15 (p.167). Nesta, a presença de uma componente (4: $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) oriunda de grupos carbonílicos aos quais íons Eu^{3+} estão coordenados é nítida em todos os espectros. Portanto, pode-se inferir que a adição do TEOS e a mudança na composição da fase inorgânica dos híbridos não impediram a coordenação do dopante em sítios nas cadeias de PMMA. Os ajustes demonstraram também a presença das componentes associadas a carbonilas não-dopadas (3: $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$), a carbonilas “livres” (2: $\sim 1758\text{ cm}^{-1}$) e a grupos anidrido (1: $\sim 1810\text{ cm}^{-1}$), seguindo o padrão observado ao longo das seções anteriores [28,67].

A Figura 41 e a Tabela A15 (p.168) apresentam os resultados obtidos por meio da ampliação e do ajuste do intervalo em que ocorrem as principais bandas oriundas de grupos presentes na fase inorgânica dos híbridos ($1250\text{--}950\text{ cm}^{-1}$). A análise minuciosa da Figura 41A demonstra uma tendência de modificação do perfil espectral à medida que o conteúdo inorgânico das amostras é aumentado pela adição do TEOS. A banda mais intensa dessa região, que ocorre em 1150 cm^{-1} , tem representatividade gradualmente diminuída da amostra TEOS0 para a TEOS4 pelo fato de ser oriunda das ligações C–O dos grupos metacrilato presentes na fase orgânica dos híbridos [112]. Isto ocorre porque a contribuição da fase orgânica para a composição das amostras diminui à medida que a quantidade de TEOS aumenta.

Figura 41: A: Ampliação do intervalo entre 1250 e 950 cm^{-1} dos espectros de FTIR dos híbridos TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4. B–F: Ajuste do intervalo ampliado.



Fonte: Autoria Própria (2019)

No intervalo ajustado, a representatividade das bandas oriundas dos grupos Si–O–C (1: $\sim 1195 \text{ cm}^{-1}$; 9: $\sim 988 \text{ cm}^{-1}$ [106–109]) é gradualmente reduzida porque as taxas reacionais de hidrólise e condensação do TEOS são maiores que as do MPTS. Este, apresenta um segmento orgânico em sua molécula que cria impedimento estérico em torno do átomo de silício, o que dificulta a ocorrência das reações do processo sol-gel. Por outro lado, as moléculas do TEOS são formadas por quatro grupos –O–CH₂–CH₃ ligados a um átomo de silício, de modo que não há impedimento estérico para influenciar a cinética reacional.

Por fim, a diferença mais importante a ser destacada na Figura 41A é o aumento da contribuição percentual do intervalo 1150–1000 cm^{-1} para a totalidade da região analisada. O intervalo em questão compreende as bandas associadas a grupos Si–O–Si (4: $\sim 1135 \text{ cm}^{-1}$, 5: $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$, 6: $\sim 1056 \text{ cm}^{-1}$, 7: $\sim 1031 \text{ cm}^{-1}$ e 8: $\sim 1019 \text{ cm}^{-1}$ [106–109]) e, para facilitar a visualização de sua mudança, a Figura A16 (p.169) apresenta-o normalizado. O crescimento da contribuição das estruturas condensadas deriva da presença do TEOS, que possibilita a formação de unidades quaternárias

(Q_n) e eleva o grau de condensação dos *clusters* de sílica que compõem a fase inorgânica [185,194].

Os ajustes apresentados nas Figuras 41B-F ratificam as observações da região espectral ampliada, sendo destacável na Tabela A15 (p.168) a redução da soma dos percentuais das bandas 2 e 3 do híbrido TEOS0 (26,4 %) ao TEOS4 (15,8 %). Isto ocorre porque ambos os sinais são associados aos grupos C–O da fase orgânica, cuja representatividade para a composição global das amostras é diminuída. Quanto à composição da fase inorgânica, os ajustes confirmam o decréscimo da contribuição percentual de bandas referentes a moléculas de MPTS e/ou TEOS que não reagiram completamente. Isso é demonstrado pela redução nos percentuais das bandas 1 e 9 à medida que o conteúdo inorgânico das amostras é aumentado.

No que diz respeito às estruturas condensadas, formadas por ligações Si–O–Si, nota-se que as bandas 7 e 8 ocorrem apenas nos híbridos que tem o alcóxido TEOS em suas composições. A banda 7, atribuída a blocos tridimensionais T_6 [106,107] (*vide* Figura 33, p.97) e à vibração transversal de anéis siloxano com seis átomos de silício [119], ocorre nos espectros a partir da amostra TEOS0,5 e representa percentuais crescentes à medida que o conteúdo inorgânico é elevado. De modo análogo, a banda 8, que é oriunda de ligações Si–O–Si em estruturas grandes (T_3 – $3Q_8$ e T_3 – $1Q_8$) e formadas pela combinação de moléculas dos dois alcóxidos utilizados na síntese, surge apenas nos espectros dos híbridos TEOS2 e TEOS4, que são os de conteúdos inorgânicos mais elevados.

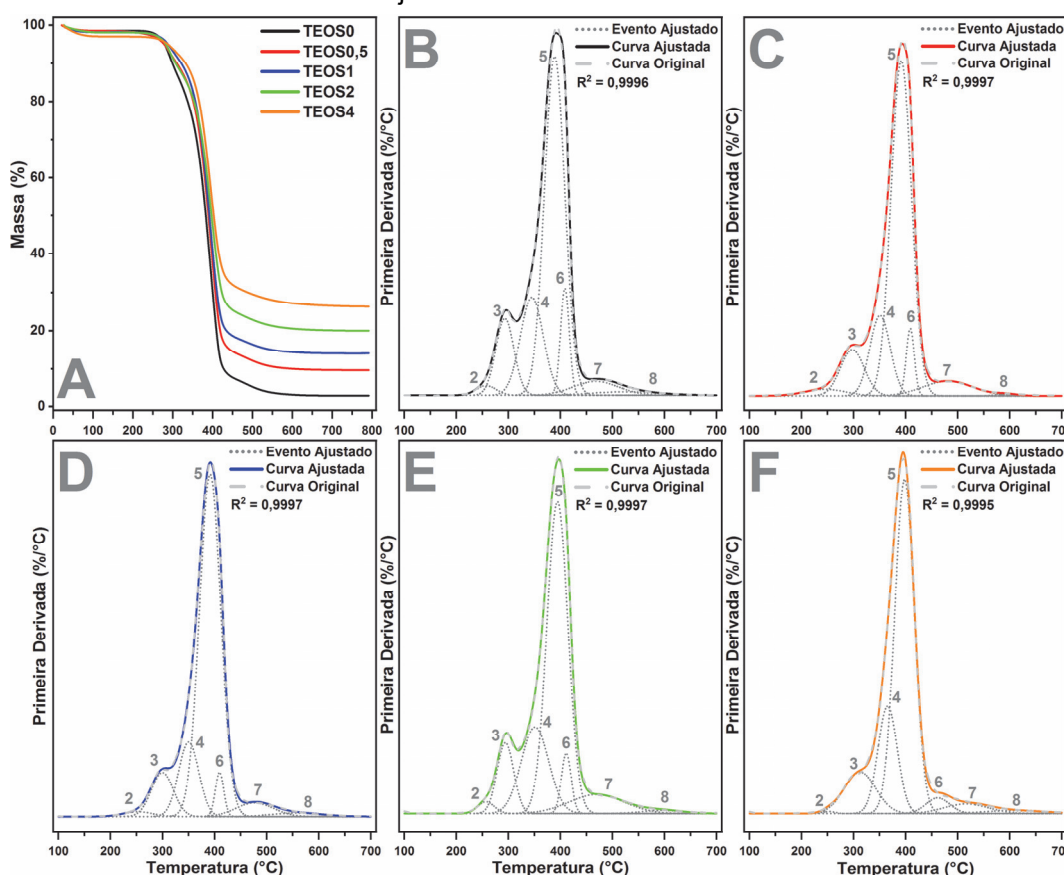
A banda 4, por sua vez, ocorre em $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ nos espectros das amostras com conteúdos inorgânicos mais baixos, sendo atribuída à vibração longitudinal de anéis siloxano com seis átomos de silício [119]. No entanto, esse sinal é deslocado para menores energias à medida que a quantidade de TEOS na composição dos híbridos é aumentada, sendo centrado em $\sim 1125\text{ cm}^{-1}$ no espectro da amostra TEOS4. De acordo com Sassi e colaboradores [106,107], a vibração de ligações Si–O–Si nessa posição é oriunda de estruturas T_7 e T_8 , o que indica a formação de estruturas maiores em detrimento aos anéis de seis átomos de silício nos híbridos com conteúdos inorgânicos mais elevados. Padrões de variação similares são observados também para as bandas 5 e 6, o que reitera a hipótese levantada.

O maior grau de condensação das estruturas inorgânicas presentes nos híbridos com maiores quantidades de TEOS está de acordo com o trabalho de Sarmento e colaboradores [195], no qual os efeitos da adição desse alcóxido à composição de

materiais híbridos similares são estudados. Os espectros de RMN do ^{29}Si discutidos pelos autores demonstraram que a adição do TEOS induziu a formação de estruturas mais condensadas na fase inorgânica porque, além de formar unidades quaternárias, favoreceu a formação de estruturas tricondensadas do MPTS.

O comportamento térmico dos híbridos analisados nessa seção foi caracterizado por termogravimetria e as curvas TG, juntamente com as DTG's e seus ajustes, são apresentadas na Figura 42. Deve-se salientar que esses resultados não podem ser comparados aos discutidos nas seções anteriores, tendo em vista que foram obtidos em um equipamento diferente e sob condições experimentais distintas.

Figura 42: A: Curvas TG das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 obtidas da temperatura ambiente a 800 °C. B-F: Ajuste do intervalo entre 100 e 700 °C das curvas DTG.



Fonte: Autoria Própria (2019)

As curvas apresentadas na Figura 42A são similares até temperaturas em torno de 400 °C, sendo diferenciadas a partir desse valor em decorrência da variação dos percentuais de massa remanescente ao final da análise. Há uma relação nítida entre a quantidade de resíduo à 800 °C e o conteúdo inorgânico dos híbridos, sendo notório que quanto maior a proporção de TEOS em suas composições, maior o percentual de massa remanescente ao término do experimento. A tendência de elevação dessa

grandeza do híbrido TEOS0 (3,0 %) para o TEOS4 (26,3 %) é explicada pela maior representatividade das estruturas de sílica, principais componentes dos resíduos, para a composição global das amostras com conteúdos inorgânicos mais elevados.

Nota-se também uma pequena tendência de aumento do percentual de massa envolvido no primeiro evento térmico, que ocorre até aproximadamente 105 °C e é associado à remoção de moléculas remanescentes da síntese adsorvidas nos poros dos híbridos [87]. O evento 1 decompõe um percentual de massa mais elevado na amostra TEOS4 (3,0 %) porque a presença de estruturas de silício em maior proporção induz o aumento da porosidade dos híbridos e a maior retenção de solventes hidrofílicos, como a água e o etanol, envolvidos nas reações do processo sol-gel [196,197]. Essa análise é suportada pelo surgimento da banda associada a moléculas de água ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) nos espectros de FTIR.

Após a conclusão do evento 1, os híbridos mantiveram-se termicamente estáveis até temperaturas entre $\sim 230\text{ °C}$ (TEOS0) e $\sim 260\text{ °C}$ (TEOS4), a partir das quais ocorre a decomposição das cadeias poliméricas que compõem a fase orgânica. A tendência ascendente desses valores confirma que as estruturas de sílica atuam na “proteção” do PMMA, postergando a degradação de suas cadeias e aumentando a estabilidade térmica dos híbridos [123,128].

Apesar dos efeitos exercidos pela fase inorgânica, nota-se na Figura 42B-F que os perfis de decomposição das cadeias poliméricas dos híbridos são similares e há predominância do evento 5 ($T_{m\acute{a}x} \cong 393\text{ °C}$), que é associado à despolimerização do PMMA por cisão das conexões “cabeça-cauda” [121–123]. Esse processo promove também a ocorrência do evento 6 ($T_{m\acute{a}x} \cong 409\text{ °C}$) e os percentuais decompostos nesses eventos, embora decrescentes (59,7 % \rightarrow 44,8 %), representam a maior parte da massa de todos os híbridos. Os valores de $T_{m\acute{a}x}$ e $\%M_d$ de cada evento, obtidos por meio do ajuste das curvas DTG [125–127], são expressos na Tabela A16 (p.169).

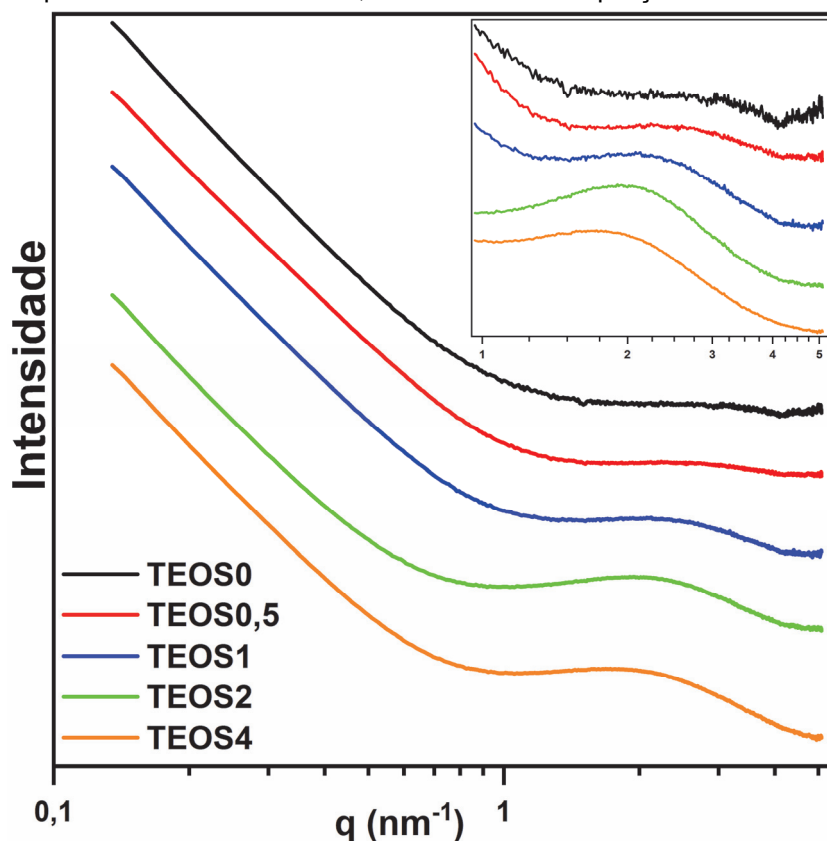
Os valores de $\%M_d$ dos eventos térmicos 2 e 3 ($T_{m\acute{a}x} \cong 253\text{ °C}$, 299 °C : cisão de conexões “cabeça-cabeça”), assim como o 4 ($T_{m\acute{a}x} \cong 352\text{ °C}$: quebra de conexões envolvendo grupos com terminações vinílicas) [121–123], não seguem padrões de variação bem definidos. Já os $\%M_d$ dos eventos 7 e 8 ($T_{m\acute{a}x} \cong 483\text{ °C}$, 577 °C : remoção de moléculas de água oriundas da condensação de silanois [128,129]) decrescem do híbrido TEOS0 (6,6 %) para o TEOS4 (3,9 %). Essa tendência está de acordo com a discussão dos espectros de FTIR e com a literatura [185,194,195], uma vez que a adição do alcóxido TEOS induz a formação de estruturas de sílica mais condensadas

e, por conseguinte, as reações de condensação em altas temperaturas ocorrem em menor proporção.

Por fim, é importante destacar o deslocamento de todos os eventos térmicos, à exceção do 2, para maiores valores de $T_{máx}$ à medida que a quantidade de TEOS na composição dos híbridos foi aumentada. Esse padrão é notório na Tabela A16 (p.169), em que as temperaturas dos eventos térmicos do híbrido TEOS4 são, em geral, superiores às das demais amostras. Assim, confirma-se que as estruturas de sílica minimizam os efeitos da temperatura sobre as cadeias poliméricas e postergam a despolimerização do PMMA.

A caracterização dos híbridos por SAXS resultou nas curvas apresentadas na Figura 43 e os parâmetros obtidos a partir da análise desses resultados são expressos na Tabela A17 (p.170). Assim como na análise das curvas anteriores, a condição limite da região de Guinier ($R_g \cdot q < 1$) [133,134] não foi satisfeita por nenhum intervalo dos resultados obtidos, de modo que não foi possível estimar o raio de giro das partículas inorgânicas presentes nos materiais.

Figura 43: Curvas de SAXS em escala logarítmica (log-log) dos híbridos TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 apresentadas no intervalo 0,1–5 nm⁻¹. *Inset:* Ampliação do intervalo 1,0–5,0 nm⁻¹.



Fonte: Autoria Própria (2019)

O ajuste da região de Porod (Figura A17, p.170) foi realizado com retas que determinaram a presença dos segmentos 1 ($0,13 \leq q \leq 0,33 \text{ nm}^{-1}$) e 2 ($0,23 \leq q \leq 0,73 \text{ nm}^{-1}$). Estes, correspondem aos *clusters* de sílica e às partículas elementares, respectivamente. Os parâmetros q e d_f , obtidos por meio da declividade das retas utilizadas no ajuste, são apresentados na Tabela A17 (p.170) e indicam que as partículas de menores dimensões são do tipo superfícies fractais, ou seja, núcleos densos com superfícies rugosas. Nota-se uma pequena variação do d_f da amostra TEOS0 (3,78) para as demais cuja composição inclui o alcóxido TEOS (3,53–3,62), o que pode ser considerado um indicativo de aumento da rugosidade superficial das partículas elementares formadas nesses híbridos [133,134].

Os *clusters* de sílica da amostra TEOS0 apresentaram $d_f = 4,18$, valor típico de superfícies lisas, sem a rugosidade das partículas elementares que os constituem e com uma interface bem definida separando os objetos espalhadores da matriz com densidade eletrônica heterogênea em que eles estão dispersos [133]. Já os híbridos TEOS0,5 à TEOS4 demonstraram valores de $d_f \cong 4,0$ que os definem apenas como superfícies lisas, sem a interface difusa observada na amostra TEOS0. Há uma leve oscilação do valor obtido para o híbrido TEOS1 ($d_f = 3,92$), porém a proximidade com os demais valores de d_f permite atribuir essa oscilação a fatores experimentais.

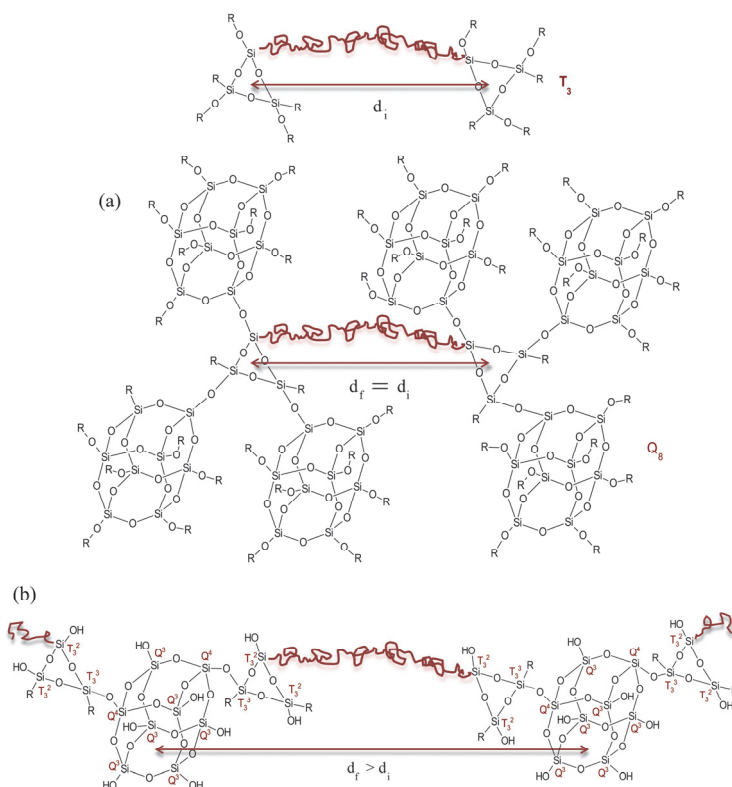
Esses resultados são idênticos aos obtidos na seção 4.3 para as amostras com maiores conteúdos poliméricos ($MMA/MPTS = 4$ e 8) e a grande similaridade dos valores de d_f confirma que a presença de quantidades elevadas de polímero diminui consideravelmente a rugosidade superficial dos *clusters* de sílica e os tornam lisos. Assim como na análise dos d_f das partículas elementares, nota-se que a adição de quantidades crescentes do alcóxido TEOS não exerce nenhum efeito preponderante sobre a fractalidade das estruturas de sílica que constituem a fase inorgânica dos híbridos.

É nítido na Figura 43 que a região de Porod das curvas de SAXS termina em valores de q gradualmente menores à medida que o conteúdo inorgânico dos híbridos é aumentado. A formação antecipada de patamares denota que o contraste entre as densidades eletrônicas das fases orgânica e inorgânica é reduzido mais rapidamente nas amostras com maiores percentuais de estruturas de sílica [128].

Na região de Bragg, nota-se uma tendência de intensificação e deslocamento para menores $q_{m\acute{a}x}$ do pico característico de materiais amorfos. Este, é associado à distância média (d_m) entre os *clusters* de sílica do híbrido e o aumento de sua intensidade é promovido pela maior presença dessas estruturas nas amostras [128]. Por sua vez, o deslocamento observado é consequência da formação de *clusters* de sílica maiores nos híbridos cujas composições apresentam conteúdos inorgânicos mais elevados. Essa atribuição é ratificada pelos valores de d_m expressos na Tabela A17 (p.170), uma vez que eles seguem uma tendência de crescimento da amostra TEOS0 (28,2 Å) para a TEOS4 (36,5 Å).

Carvalho e colaboradores [128] analisaram o crescimento de *clusters* de sílica em híbridos siloxano-PMMA e ilustraram os possíveis mecanismos de formação dessas estruturas com a Figura 44. Segundo os autores, os *clusters* de sílica podem ser formados pela conexão de estruturas derivadas do TEOS (como as Q_8) no entorno de uma unidade derivada do MPTS (como a T_3) à qual as cadeias poliméricas estão ligadas. Nesse caso, ilustrado na parte (a) da Figura 44, há formação de clusters designados QTQ e a presença das estruturas derivadas do TEOS não promove a

Figura 44: Ilustração das combinações possíveis entre estruturas oriundas do MPTS e do TEOS para formação dos *clusters* de sílica que compõem a fase inorgânica dos materiais híbridos estudados.



Fonte: Adaptação de Carvalho e colaboradores [115]

elevação de d_m porque a estrutura T_3 constitui o “núcleo” dos *clusters* de sílica. Assim, a distância entre essas estruturas permanece equivalente à extensão das cadeias do PMMA independentemente da quantidade de unidades Q_8 ligadas às T_3 .

Por outro lado, os *clusters* de sílica também podem ser formados pela conexão de estruturas derivadas do MPTS a estruturas derivadas do TEOS. Nessa situação, ilustrada na parte (b) da Figura 44, *clusters* TQT são formados e a d_m é influenciada pelas estruturas derivadas do TEOS porque estas compõem o “núcleo” dos *clusters* de sílica, que têm dimensões proporcionais ao número de moléculas de TEOS que se condensam para formá-los. Nesse mecanismo, a formação de “núcleos” maiores induz o aumento da d_m porque esse parâmetro passa a ser definido como a soma da extensão das cadeias do polímero PMMA com a distância entre o “núcleo” e a “periferia” (parte em que se encontram as unidades de MPTS) dos *clusters* [128].

Os valores de d_m obtidos para as amostras TEOS0–TEOS4 (Tabela A17, p.170) indicam que o mecanismo seguido na formação desses híbridos é similar ao ilustrado na parte (b) da Figura 44, tendo em vista a tendência de elevação desse parâmetro à medida que a quantidade de TEOS na composição dos híbridos é aumentada. Essa hipótese também é suportada pela análise da cinética reacional dos alcóxidos TEOS e MPTS. Neste, a cadeia orgânica ligada ao átomo de silício reduz a velocidade das reações de hidrólise e condensação dos grupos $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$, enquanto naquele a ausência da parte orgânica facilita a formação da molécula hidrolisada, $\text{Si}(\text{OH})_4$, e a condensação desta em estruturas tridimensionais [128].

Portanto, é possível propor que a primeira etapa de formação da fase inorgânica dos híbridos consiste na condensação de estruturas oriundas de moléculas de TEOS. Subsequentemente, as moléculas de MPTS condensam-se aos *clusters* em formação por meio de sua parte inorgânica, enquanto a parte orgânica é polimerizada e liga-se, por meio dos grupos metacrilato, às cadeias de PMMA que estão sendo formadas. A presença de moléculas de MPTS conectadas às extremidades das cadeias de PMMA e condensadas na “periferia” de *clusters* de sílica faz com que essas moléculas atuem como acopladores das fases orgânica e inorgânica dos materiais híbridos, mantendo-as unidas e evitando a segregação [128].

Embora a d_m entre as estruturas de sílica seja maior nos híbridos com conteúdo inorgânico mais elevado, o aumento das dimensões desses *clusters* explica o efeito induzido pela fase inorgânica sobre a estabilidade térmica dos híbridos. Assim, pode-se afirmar que as curvas de SAXS estão de acordo com a análise dos resultados de

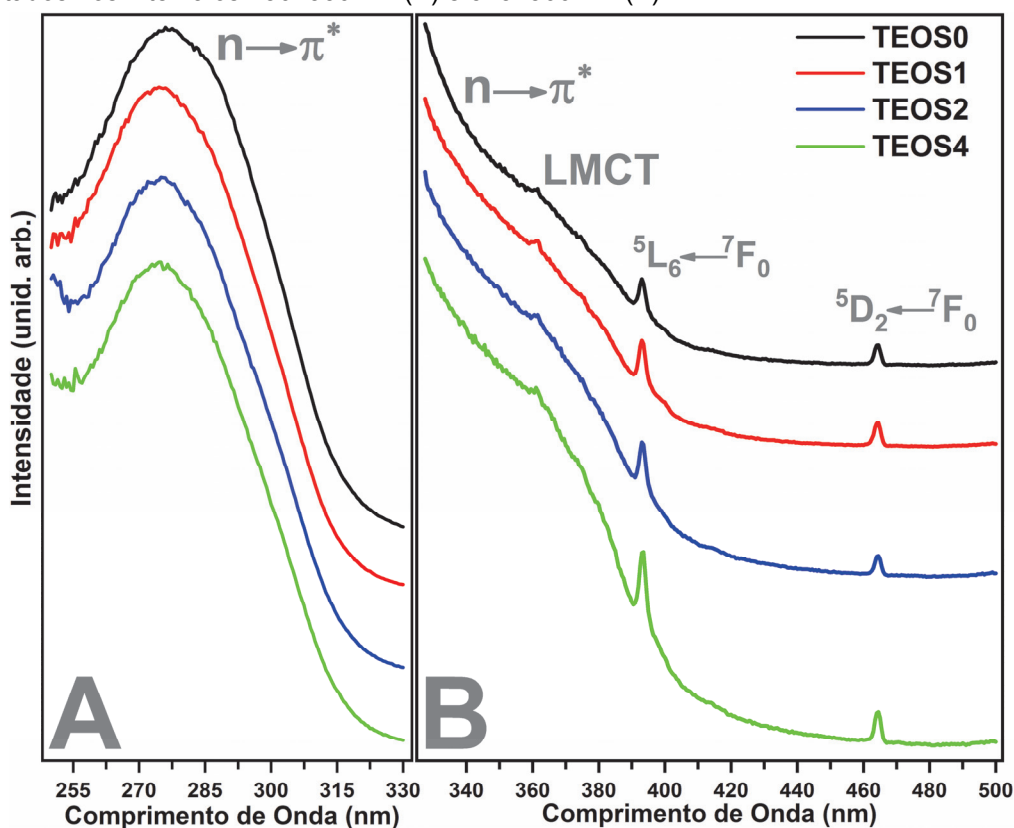
TG, que demonstrou maior proteção do polímero nos híbridos com quantidades de TEOS mais elevadas em suas composições. Há também boa concordância entre as curvas de SAXS e os espectros de FTIR, uma vez que estes evidenciaram a presença de estruturas mais condensadas nas amostras com maiores conteúdo inorgânico.

4.4.2 – Fotoluminescência

A caracterização das propriedades luminescentes dos híbridos foi realizada por meio da aquisição de espectros de excitação e de emissão, juntamente a curvas de decaimento do estado 5D_0 . Como as atribuições das principais bandas presentes nos espectros foi realizada nas seções anteriores, a discussão será focada na influência da composição e do conteúdo da fase inorgânica sobre a luminescência dos íons Eu^{3+} incorporados nos híbridos em estudo. É importante destacar que, por um problema experimental, os resultados do híbrido TEOS0,5 não podem ser comparados aos das demais amostras, de modo que optou-se pela exclusão deles desse tópico.

Na Figura 45, os espectros de excitação obtidos monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{máx}} \cong 612 \text{ nm}$) são apresentados. Na parte A dos espectros, observa-se que a

Figura 45: Espectros de excitação das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 apresentados nos intervalos 250–330 nm (A) e 325–500 nm (B).



Fonte: Autoria Própria (2019)

adição de TEOS promove o deslocamento para maiores energias do baricentro da banda associada a transições $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas não-conjugadas a ligações C=C [138,139]. Enquanto esse sinal é centrado em ~ 277 nm no espectro do híbrido TEOS0, há um deslocamento de seu baricentro para ~ 274 nm nos espectros das amostras com maiores conteúdos inorgânicos. Ademais, a presença de uma componente menos intensa em ~ 288 nm é nítida no espectro da amostra TEOS0, mas perde notoriedade nos híbridos cujas composições incluem o segundo alcóxido de silício.

A ocorrência dessa banda está diretamente relacionada com a transferência de energia de um estado excitado das carbonilas para níveis de energia dos íons Eu^{3+} [148,149], de modo que as características desse sinal são alteradas por modificações no ambiente químico do dopante. Assim, o deslocamento e a redução da intensidade da segunda componente podem ser atribuídas a influências exercidas pela adição de TEOS sobre a coordenação dos íons Eu^{3+} na estrutura dos materiais.

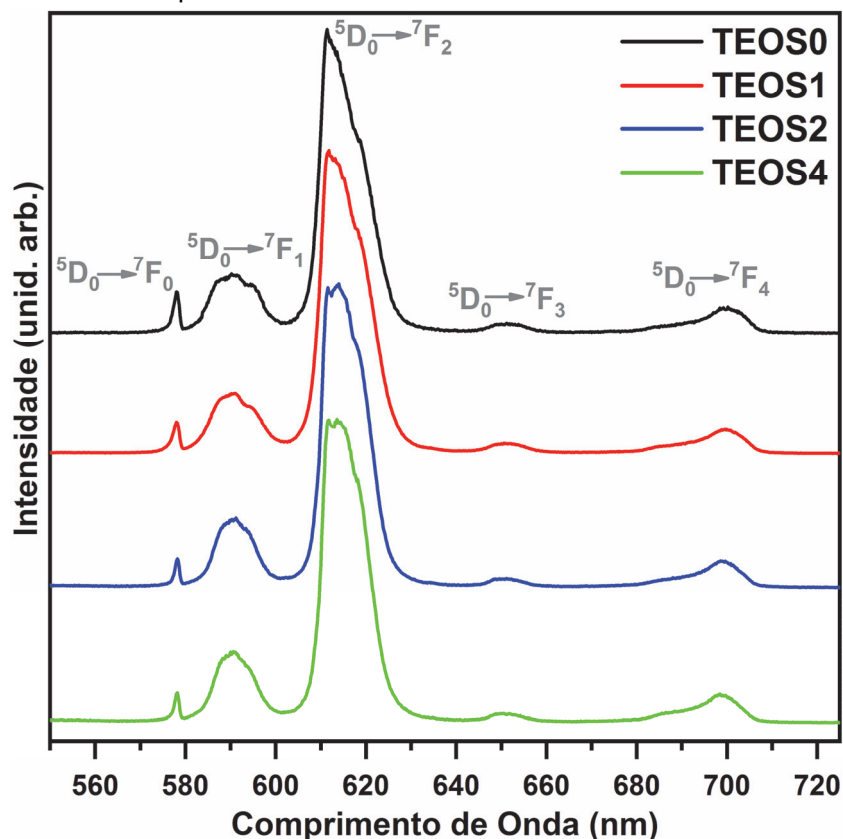
Na parte B dos espectros, nota-se que a maior presença de cadeias poliméricas insaturadas nos híbridos com maiores conteúdos inorgânicos (indicada nos espectros de FTIR) promove a intensificação das transições $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas conjugadas a insaturações, $(\text{O}=\text{C})-(\text{C}=\text{C})$ [138,139]. Essas transições dão origem à componente em ~ 330 nm da banda larga que ocorre no intervalo 325–400 nm e torna-se mais intensa do híbrido TEOS0 para o TEOS4. De modo análogo, a transferência de carga ligante $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ é intensificada com a adição de TEOS à composição das amostras, sendo isto demonstrado pelo crescimento da contribuição da componente LMCT (~ 350 nm) para a banda larga em análise [140,141].

Por fim, nota-se a presença das transições $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (361 nm), $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (393 nm) e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (464 nm) [146] na parte B dos espectros de todos os híbridos analisados. Essas transições ocorrem entre níveis de energia dos íons Eu^{3+} e, como a proporção do dopante em relação à composição global das amostras foi mantida constante, as intensidades observadas são muito similares. Essa observação é mais nítida com a análise da banda da transição $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$, que não é influenciada pelo perfil de outras bandas, como ocorre com a $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$.

A análise dos espectros demonstrou que, assim como nas amostras anteriores, o processo mais eficiente para excitação dos íons Eu^{3+} é a transferência de energia a partir dos grupos carbonílicos presentes na matriz [148,149]. Por isso, os espectros

de emissão apresentados na Figura 46 foram obtidos com excitação no baricentro da banda das transições $n \rightarrow \pi^*$ de carbonilas não-conjugadas, em 277 nm.

Figura 46: Espectros de emissão das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 obtidos com excitação em 277 nm e apresentados no intervalo entre 550 e 725 nm.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Como é característico dos híbridos Eu^{3+} :siloxano-PMMA, todas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) estão presentes nos espectros de emissão. Os valores de *FWHM* da banda da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($33,2 - 47,6 \text{ cm}^{-1}$) indicam que os íons Eu^{3+} ocupam um conjunto de sítios de coordenação com pequenas diferenças entre si, como é comum em materiais amorfos preparados pelo processo sol-gel [54]. Embora não haja um padrão bem definido de variação, as *FWHM* das amostras TEOS0 ($45,6 \text{ cm}^{-1}$) e TEOS1 ($47,6 \text{ cm}^{-1}$) são significativamente maiores que as das amostras TEOS2 ($33,2 \text{ cm}^{-1}$) e TEOS4 ($35,2 \text{ cm}^{-1}$), o que indica a maior similaridade dos sítios ocupados pelo dopante nas amostras com conteúdos inorgânicos mais elevados.

A ampliação do intervalo espectral em que ocorre a banda da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (Figura A18a, p.171) mostra que a posição do baricentro desse sinal mantém-se constante nos espectros dos híbridos TEOS0 e TEOS1 (17301 cm^{-1}), mas é deslocada para menores energias nos TEOS2 e TEOS4 (17295 cm^{-1}). Apesar do deslocamento

ser pequeno, o fato de ocorrer apenas nos espectros das amostras preparadas com maiores razões $TEOS/MPTS$ pode ser considerado mais um indício de influência da adição do segundo alcóxido sobre a coordenação dos íons Eu^{3+} . Ademais, a relação entre a energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e o efeito nefelauxético [152,153] permite inferir que há aumento no grau de covalência das interações Eu^{3+} –ligantes no ambiente químico do dopante nas amostras com maiores quantidades de TEOS.

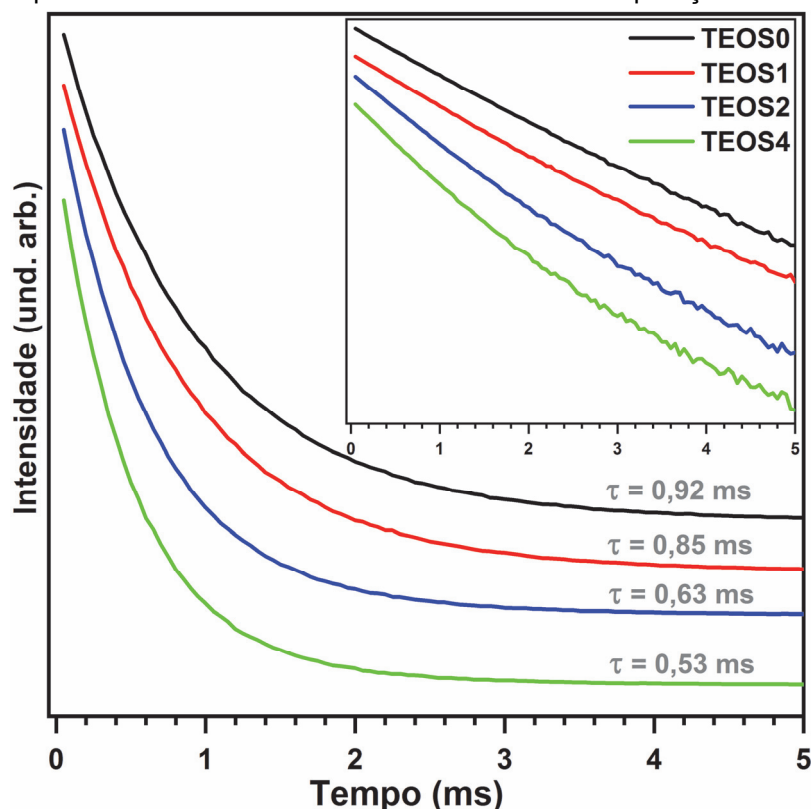
A Figura A18 (p.171) também demonstra que há modificações consideráveis nos perfis espectrais das bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~591 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm) à medida que o conteúdo inorgânico das amostras é aumentado. A primeira apresenta maior desdobramento nos espectros das amostras TEOS0 e TEOS1, com a distinção evidente de pelo menos três componentes associadas aos níveis Stark [151,187] do estado 7F_1 . Por outro lado, nos espectros dos híbridos TEOS2 e TEOS4 a banda tem aspecto mais homogêneo e seu desdobramento não é nítido. De modo análogo, a banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ também demonstra perfis distintos entre os dois grupos de híbridos mencionados, com destaque para a intensificação das componentes em ~614 e ~616 nm nos híbridos aos quais houve maior adição do alcóxido.

A presença e a intensidade das componentes associadas aos diferentes níveis Stark dos estados 7F_1 e 7F_2 são consequências das interações Eu^{3+} –ligante e da simetria do ambiente químico em seu entorno [151,187]. Portanto, as variações observadas nos perfis espectrais das bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ podem ser atribuídas a mudanças na natureza e/ou no arranjo dos ligantes aos quais os íons Eu^{3+} estão coordenados.

Os valores da razão S_{02}/S_{01} corroboram a mudança nos sítios de coordenação dos íons Eu^{3+} , uma vez que aumentam da amostra TEOS0 (5,6) para a TEOS1 (6,1) e depois são reduzidos até a TEOS4 (5,5). Esse padrão indica que, inicialmente, a adição do alcóxido promove a ocupação de sítios mais assimétricos, fazendo com que o parâmetro analisado aumente no híbrido TEOS1. No entanto, esse efeito é saturado na amostra citada e há decréscimo da razão S_{02}/S_{01} nos híbridos com conteúdos inorgânicos mais elevados. Possivelmente, houve aumento da interação dos íons Eu^{3+} com estruturas de sílica nas amostras TEOS2 e TEOS4, de modo a serem formados sítios com maior simetria em virtude da coordenação do Eu^{3+} a grupos siloxano similares [198,199].

As curvas de decaimento apresentadas na Figura 47 foram obtidas no intuito de determinar os tempos de vida do estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} e, por conseguinte, analisar a hipótese acerca da mudança no ambiente químico do dopante. O decaimento da luminescência das amostras apresenta perfis distintos em função da adição do TEOS a suas composições, sendo nítido nas curvas que os híbridos TEOS2 e TEOS4 têm tempos de vida mais curtos que os TEOS0 e TEOS1. Esse padrão de variação é observado também no *inset* em que são apresentadas as curvas com o logaritmo da intensidade ($\ln I$) no eixo-y. Estas, demonstram perfil próximo à linearidade em toda a extensão nas amostras TEOS0 e TEOS1, enquanto é notório o perfil curvo nos demais híbridos.

Figura 47: Curvas de decaimento do estado 5D_0 do Eu^{3+} nas amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 apresentadas em escala linear. *Inset*: Curvas com aplicação do \ln ao eixo-y.



Fonte: Autoria Própria (2019)

A análise visual dos resultados é ratificada pelo cálculo de τ realizado a partir do ajuste das curvas de decaimento com uma função exponencial de primeira ordem [60]. Os valores obtidos são expressos na Tabela A18 (p.171), enquanto os ajustes e seus coeficientes de correlação são apresentados na Figura A19 (p.172). Os resultados demonstram uma tendência decrescente acentuada do híbrido TEOS0 (0,97 ms) para

o TEOS4 (0,57 ms), sendo este mais um fator a indicar a mudança na coordenação do Eu^{3+} na estrutura das matrizes híbridas.

Os trabalhos de Szpikowska-Sroka e colaboradores [198] e Sun e colaboradores [199] demonstram que os τ do Eu^{3+} coordenado a estruturas derivadas da sílica são mais curtos do que quando esses íons coordenam-se a ligantes orgânicos, como os grupos carbonílicos presentes nas cadeias do PMMA. Desse modo, infere-se que a redução dos tempos de vida da amostra sem a adição de TEOS para as amostras em que esse alcóxido foi adicionado em maiores quantidades é consequência da interação dos íons Eu^{3+} com os *clusters* de sílica oriundos desse precursor. A influência deletéria das estruturas inorgânicas sobre os processos de emissão é induzida pela modificação dos ligantes aos quais os íons Eu^{3+} se coordenam (a presença de osciladores $-\text{OH}$ de grupos silanol é provável) e pela mudança na natureza das interações Eu^{3+} –ligantes [198,199].

Não foi possível obter ajustes plausíveis com funções exponenciais de segunda ordem para os híbridos TEOS1, TEOS2 e TEOS4, de modo que a análise desses resultados foi comprometida pela falta de padrões de comparação. Por outro lado, o ajuste linear de segmentos das curvas logarítmicas (Figura A20, p.172) indicou a presença de ao menos dois valores de τ , os quais são reduzidos do híbrido TEOS0 ($\tau_1 = 0,95$ ms e $\tau_2 = 1,09$ ms) ao TEOS4 ($\tau_1 = 0,53$ ms e $\tau_2 = 0,59$ ms), como expresso na Tabela A18 (p.171). Esse padrão de variação está de acordo com a discussão dos tempos de vida obtidos a partir do ajuste das curvas com funções exponenciais de primeira ordem. Ademais, a existência de dois valores de τ corrobora a distribuição heterogênea dos íons Eu^{3+} nas matrizes híbridas, uma vez que cada tempo de vida caracteriza, no mínimo, um ambiente químico do dopante [158–160].

As propriedades luminescentes das amostras estudadas nessa seção também foram analisadas por um conjunto de parâmetros calculados a partir dos espectros de emissão e dos tempos de vida. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 12, em que nota-se a similaridade das taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e o crescimento da taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}) dos híbridos à medida que a quantidade de TEOS em suas composições é aumentada. A elevação da frequência dos processos de decaimento não-radiativos dá suporte à discussão dos resultados anteriores, uma vez que os mecanismos associados a esses processos são mais ativos quando os

íons Eu^{3+} estão coordenados a grupos característicos da sílica, do que quando eles coordenam-se a matrizes poliméricas [198,199].

Tabela 12: Parâmetros espectroscópicos dos íons Eu^{3+} calculados a partir das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ e dos espectros de emissão das amostras TEOS0, TEOS1, TEOS2 e TEOS4.

	TEOS0	TEOS1	TEOS2	TEOS4
$A_{rad} (ms^{-1})$	0,38	0,40	0,39	0,37
$A_{nrad} (ms^{-1})$	0,7	0,8	1,2	1,5
$\tau_{rad} (ms)$	2,6	2,5	2,6	2,7
$\tau_{exp} (ms)$	0,92	0,85	0,63	0,53
$q_{ef} (\%)$	35,2	34,3	24,6	19,8
n_{H_2O}	0,44	0,51	0,98	1,33
$\Omega_2 (10^{-20} cm^2)$	9,4	10,2	10,0	9,4
$\Omega_4 (10^{-20} cm^2)$	2,4	2,2	2,3	2,3

Fonte: Autoria Própria (2019)

Como o tempo de vida radiativo do estado $^5\text{D}_0$ (τ_{rad}) é calculado a partir do A_{rad} (Apêndice B, p.173), sua manutenção em valores praticamente constantes é coerente. No entanto, a variação decrescente dos tempos de vida experimentais (τ_{exp}) induzem uma grande diminuição da eficiência quântica (q_{ef}) das emissões do Eu^{3+} , sendo este parâmetro reduzido do híbrido TEOS0 (35,2 %) para o TEOS4 (19,8 %). Essa redução é promovida pelo crescimento da frequência dos decaimentos não-radiativos a partir do estado $^5\text{D}_0$, enquanto os processos radiativos mantiveram-se no mesmo patamar.

Entre os valores de q_{ef} , são destacáveis os dos híbridos TEOS0 (35,2 %) e TEOS1 (34,3 %), ambos maiores que o da amostra PMMA8 (24,7 %) analisada na seção anterior. Os resultados desses materiais superam dados reportados na literatura para outras classes de híbridos dopados com sais inorgânicos de Eu^{3+} [58,59,188,190] ou complexos com luminescência muito intensa [76,77,191–193], o que reitera a possibilidade de aplicação dos híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato no campo da fotônica. Ademais, a importância da análise de parâmetros associados à composição desses materiais é ratificada, tendo em vista que o ajuste fino deles foi capaz de promover um grande crescimento na eficiência quântica da emissão do Eu^{3+} , que passou de 9,7 % na amostra PHEMA (seção 4.1, p. 64) para 35,2 % na TEOS0.

O número de moléculas de água na esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} (n_{H_2O}) apresenta uma tendência crescente do híbrido TEOS0 (0,44) para o TEOS4 (1,33), o

que corrobora a maior interação do dopante com moléculas deletérias quando estão coordenados na fase inorgânica dos híbridos [162–164]. Entretanto, o pequeno crescimento do parâmetro em questão deve ser considerado um fator secundário, tendo em vista que, por si só, não poderia causar o grande aumento na ocorrência de decaimentos não-radiativos e a redução na eficiência quântica das amostras.

Por fim, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [165,166] foram calculados e nota-se na Tabela 14 que os valores de Ω_2 seguem o mesmo padrão observado para a razão S_{02}/S_{01} , aumentando do híbrido TEOS0 ($9,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para o TEOS1 ($10,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) e, em seguida, decrescendo até o híbrido TEOS4 ($9,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Esse padrão corrobora a ocupação de sítios mais assimétricos e a existência de interações Eu^{3+} –ligantes mais intensas na matriz TEOS1 [169], enquanto observa-se o efeito contrário quando quantidades maiores do alcóxido são adicionadas. Já o parâmetro Ω_4 , não apresenta um padrão de variação bem definido e a grande similaridade entre os valores não permite a definição de possíveis efeitos promovidos pela adição do TEOS à composição das amostras.

5 – CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesta tese confirmaram que fatores experimentais associados à composição de híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato, de fato, exercem forte influência sobre as características estruturais e as propriedades luminescentes dos materiais mencionados.

A análise de híbridos com diferentes polímeros na composição de suas fases orgânicas demonstrou que o caráter hidrofílico do monômero HEMA induz a maior retenção de moléculas de solventes (água e etanol), diminui a estabilidade térmica e promove a formação de *clusters* de sílica menos densos e com maior rugosidade superficial. Em consequência desses fatores, as amostras contendo PHEMA apresentaram emissões menos eficientes e, por isso, com intensidades mais baixas. Esse comportamento foi expresso nos espectros de emissão, na tendência decrescente dos valores de τ_{exp} obtidos a partir das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ e na variação dos parâmetros espectroscópicos calculados. Todas as análises demonstraram melhores resultados para o híbrido com PMMA em sua fase orgânica.

O estudo comparativo de um híbrido siloxano–PMMA com amostras dopadas em proporções crescentes de íons Eu^{3+} (seção 4.2) demonstrou que as interações entre o dopante e a matriz ocorrem, majoritariamente, pela coordenação do Eu^{3+} aos grupos carbonílicos da fase orgânica. Entretanto, o aumento da proporção de dopante na composição dos híbridos teve efeito deletério sobre a luminescência dos materiais em virtude da aglomeração em *clusters* de Eu^{3+} nos quais a transferência de energia $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ suprime a emissão e reduz a eficiência dos processos luminescentes. A alteração do perfil dos espectros de excitação, a variação dos percentuais das componentes da banda da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, as curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ e os parâmetros espectroscópicos obtidos ratificaram a formação dessas estruturas.

A análise de híbridos com conteúdos poliméricos maiores indicou a redução de suas estabilidades térmicas devido à formação de *clusters* de sílica menores e mais dispersos pela matriz. Em contrapartida, é destacável a evolução da luminescência desses materiais, uma vez que a emissão dos íons Eu^{3+} foi intensificada, se tornou mais eficiente e mais prolongada à medida que o conteúdo polimérico foi aumentado. Essas observações são suportadas, respectivamente, pela variação dos espectros de emissão e pela elevação dos valores de A_{rad} , τ_{exp} e q .

A composição da fase inorgânica e a proporção de suas estruturas em relação à totalidade das amostras foi analisada por meio da síntese de híbridos nos quais o alcóxido TEOS foi adicionado. Os resultados denotaram a formação de estruturas de sílica maiores e mais condensadas à medida que esse precursor foi incorporado em quantidades mais elevadas, bem como notou-se o aumento da estabilidade térmica dos híbridos em virtude das mudanças na fase inorgânica. Quanto à luminescência, os espectros demonstraram que não houve alterações significativas nas propriedades de emissão dos híbridos até o TEOS1. No entanto, a adição de maiores quantidades desse alcóxido reduziu a eficiência e a intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} , que, provavelmente, coordenam-se às estruturas de sílica nesses híbridos.

As amostras TEOS0 e TEOS1 exibiram propriedades luminescentes otimizadas em relação ao conjunto de híbridos estudados nesta tese. Os valores de q dessas amostras foram superiores a híbridos similares e a matrizes dopadas com complexos altamente luminescentes, o que caracteriza-as como materiais muito promissores para aplicações no campo da fotônica.

Por fim, deve-se destacar a grande margem de evolução dos materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano-PMMA no que concerne às características de suas estruturas e a suas propriedades luminescentes, tendo em vista que o ajuste fino de fatores experimentais possibilitou a obtenção de dois híbridos com propriedades luminescentes otimizadas.

6 – PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Publicação do artigo científico intitulado “*Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of Eu^{3+} :siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrids to be applied in photonics*” que foi submetido à “*Polymer*”;
- Publicação do artigo de revisão “*PMMA-containing silica based hybrid materials: properties and applications*”, que foi escrito e está em análise com o Prof. Dr. Victor Sarmiento;
- Publicação de artigo com a discussão apresentada na seção 4.1 dos resultados;
- Publicação de artigo com a discussão apresentada na seção 4.4 dos resultados;
- Publicação de *short communication* com a análise comparativa da eficiência dos mecanismos de excitação dos íons Eu^{3+} nos híbridos TEOS0 e TEOS1 (resultados não apresentados na tese);
- Publicação de *short communication* sobre a influência de tratamentos térmicos prolongados sobre as características estruturais e as propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA (resultados não apresentados na tese);
- Publicação de artigo sobre as propriedades luminescentes dos íons Eu^{3+} quando incorporado no polímero PMMA, no alcóxido MPTS e em um híbrido siloxano–PMMA (resultados não apresentados na tese);
- Analisar, por meio de planejamento fatorial, o efeito dos parâmetros experimentais TEOS/MPTS , MMA/MPTS e $\text{Eu}^{3+}/\text{MPTS}$, além de suas interações, sobre a estrutura e as propriedades luminescentes de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–PMMA;
- Avaliar a aplicação do material híbrido Eu^{3+} :siloxano–PMMA com propriedades luminescentes otimizadas no campo da fotônica;

7 – ATIVIDADES CIENTÍFICAS DO DOUTORANDO

- **Publicação de 2 artigos científicos:**

“Factorial Design Applied for Evaluation of the Effect of Interactions among Precursors on the Thermal Decomposition Temperature of Montmorillonite/Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites”

“Local Coordination, Influence on Synthesis and Luminescent Features of Eu^{3+} Ions in SiO_2 –Poly(methyl methacrylate) Hybrid Materials”

- **Submissão de 1 artigo científico:**

“Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of Eu^{3+} :siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrids to be applied in photonics”

- **Escrita de 1 artigo de revisão:**

“PMMA-containing silica based hybrid materials: properties and applications”

- **Apresentação de pôsteres na 18th International Conference on Luminescence:**

“Influence of polymer/Si ratio on luminescent properties of Eu^{3+} : SiO_2 –PMMA hybrids”

“Study of Eu^{3+} excitation pathways in Eu^{3+} : SiO_2 –PMMA hybrids”

- **Aprovação e execução de projeto no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEN / Campinas):**

“Influence of the composition and synthesis conditions on Eu^{3+} :siloxane–PMMA hybrid materials to be applied as luminescent thermometers: SAXS studies”

- **Estágio no Grupo de Nanomateriais e Sistemas Luminescentes (NanoLum) do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP–USP)**

- **Ministração de curso de extensão na V SEMAC:**

“Curso prático de organização, apresentação e tratamento de dados científicos”

- **Apresentação de seminários, mini-cursos e participação em mesa-redondas:**

“Uma breve história sobre os materiais híbridos: das origens naturais ao estágio atual do conhecimento.”

“Propriedades Ópticas dos Materiais”

“Contribuições e trajetória na formação em Química: formação profissional, vivência e oportunidades.”

- **Colaboração com a mestrande Barbara Vasconcelos Santana e a Prof^a. Dr^a. Renata Cristina Kiatkoski Kaminski no tratamento de curvas de SAXS;**
- **Autoria/co-autoria de nove trabalhos científicos apresentados em eventos de alcance estadual ou regional**

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Kickelbick, Introduction to Hybrid Materials, in: *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley, Weinheim, 2007: pp. 1–48.
- [2] R.W. Lenz, Silarylene- Siloxane Polymers - Organic-Inorganic hybrids, *Polymer Preprints*. 25 (1984) 284.
- [3] S. Khani, M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, J.M. White, A new 1D manganese(II) coordination polymer with end-to-end azide bridge and isonicotinoylhydrazone Schiff base ligand: Crystal structure, Hirshfeld surface, NBO and thermal analyses, *Journal of Molecular Structure*. 1153 (2018) 239–247. doi:10.1016/j.molstruc.2017.10.021.
- [4] C.D.E.S. Barbosa, L.L. da Luz, F.A.A. Paz, O.L. Malta, M.O. Rodrigues, S.A. Júnior, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, Site-selective Eu(III) spectroscopy of highly efficient luminescent mixed-metal Pb(II)/Eu(III) coordination polymers, *RSC Advances*. 7 (2017) 6093–6101. doi:10.1039/C6RA27850G.
- [5] M. Gawęda, P. Jeleń, E. Długoń, A. Wajda, M. Leśniak, W. Simka, M. Sowa, R. Detsch, A.R. Boccaccini, M. Sitarz, Bioactive layers based on black glasses on titanium substrates, *Journal of the American Ceramic Society*. 101 (2018) 590–601. doi:10.1111/jace.15202.
- [6] Z. Wei, Z. Wang, W.R.T. Tait, M. Pokhrel, Y. Mao, J. Liu, L. Zhang, W. Wang, L. Sun, Synthesis of green phosphors from highly active amorphous silica derived from rice husks, *Journal of Materials Science*. 53 (2018) 1824–1832. doi:10.1007/s10853-017-1637-x.
- [7] X. Wu, Q. Wang, W. Zhang, Y. Wang, W. Chen, Nanorod structure of Polypyrrole-covered MoO₃ for supercapacitors with excellent cycling stability, *Materials Letters*. 182 (2016) 121–124. doi:10.1016/j.matlet.2016.05.176.
- [8] S. Bera, H. Khan, I. Biswas, S. Jana, Polyaniline hybridized surface defective ZnO nanorods with long-term stable photoelectrochemical activity, *Applied Surface Science*. 383 (2016) 165–176. doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.009.
- [9] J. Shu, Z. Qiu, S. Lv, K. Zhang, D. Tang, Cu²⁺-Doped SnO₂ Nanograin/Polypyrrole Nanospheres with Synergic Enhanced Properties for Ultrasensitive Room-Temperature H₂S Gas Sensing, *Analytical Chemistry*. 89 (2017) 11135–11142. doi:10.1021/acs.analchem.7b03491.
- [10] J.M. Yang, J.S. Kim, The microencapsulation of calcium chloride hexahydrate as a phase-change material by using the hybrid coupler of organoalkoxysilanes, *Journal of Applied Polymer Science*. 135 (2018) 45821. doi:10.1002/app.45821.
- [11] H. Wang, L. Zhao, G. Song, G. Tang, X. Shi, Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 175 (2018) 102–110. doi:10.1016/j.solmat.2017.09.015.
- [12] A.A. Tregubov, I.L. Sokolov, A.V. Babenyshev, P.I. Nikitin, V.R. Cherkasov, M.P. Nikitin, Magnetic hybrid magnetite/metal organic framework nanoparticles: facile preparation, post-synthetic biofunctionalization and tracking in vivo with magnetic methods, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 449 (2018) 590–596. doi:10.1016/j.jmmm.2017.10.070.

- [13] S.G. Chaudhri, J.C. Chaudhari, P.S. Singh, Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly(vinyl alcohol)-silica film on porous polysulfone hollow fiber, *Journal of Applied Polymer Science*. 135 (2018) 45718. doi:10.1002/app.45718.
- [14] C. Chen, X. Wang, M. Li, Y. Fan, R. Sun, Humidity sensor based on reduced graphene oxide/lignosulfonate composite thin-film, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 255 (2018) 1569–1576. doi:10.1016/j.snb.2017.08.168.
- [15] E. Ercan, J.-Y. Chen, P.-C. Tsai, J.-Y. Lam, S.C.-W. Huang, C.-C. Chueh, W.-C. Chen, A Redox-Based Resistive Switching Memory Device Consisting of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite/Polymer Composite Thin Film, *Advanced Electronic Materials*. 3 (2017) 1700344. doi:10.1002/aelm.201700344.
- [16] M. Wolter, M. Lämmerhofer, In-situ functionalized monolithic polysiloxane-polymethacrylate composite materials from polythiol-ene double click reaction in capillary column format for enantioselective nano-high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*. 1497 (2017) 172–179. doi:10.1016/j.chroma.2017.03.070.
- [17] R. Poupart, B. Le Droumaguet, M. Guerrouache, D. Grande, B. Carbonnier, Gold nanoparticles immobilized on porous monoliths obtained from disulfide-based dimethacrylate: Application to supported catalysis, *Polymer*. 126 (2017) 455–462. doi:10.1016/j.polymer.2017.04.034.
- [18] Q. Wang, X. Zhang, J. Li, Z. Xu, Synthesis and Evaluation of Organic-Inorganic Hybrid Molecularly Imprinted Monolith Column for Selective Recognition of Acephate and Phosphamidon in Vegetables, *Advances in Polymer Technology*. 36 (2017) 401–408. doi:10.1002/adv.21620.
- [19] F.E.Z. Rahmaoui, P. Mederic, N. Aït Hocine, A. Aït Saada, N. Poirot, I. Belaidi, Contribution of the organo-montmorillonite/graphene pair to the rheological and mechanical properties of polyethylene matrix based nanocomposites, *Applied Clay Science*. 150 (2017) 244–251. doi:10.1016/j.clay.2017.09.037.
- [20] H.F. Giraldo Mejía, L. Yohai, A. Pedetta, K. Herrera Seitz, R.A. Procaccini, S.A. Pellice, Epoxy-silica/clay nanocomposite for silver-based antibacterial thin coatings: Synthesis and structural characterization, *Journal of Colloid and Interface Science*. 508 (2017) 332–341. doi:10.1016/j.jcis.2017.08.058.
- [21] S.-K. Li, L.-B. Mao, H.-L. Gao, H.-B. Yao, S.-H. Yu, Bio-inspired clay nanosheets/polymer matrix/mineral nanofibers ternary composite films with optimal balance of strength and toughness, *Science China Materials*. 60 (2017) 909–917. doi:10.1007/s40843-017-9102-1.
- [22] H. Zou, S. Wu, J. Shen, Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*. 108 (2008) 3893–3957. doi:10.1021/cr068035q.
- [23] M. Niederberger, N. Pinna, Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry, in: *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents - Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer-Verlag, Londres, 2009: pp. 7–18.
- [24] L.K. Souza, C.H. Bruno, L. Lopes, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L.A. Chiavacci, Ureasil–polyether hybrid film-forming materials, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 101 (2013) 156–161. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.06.009.

- [25] I. Meazzini, C. Blayo, J. Arlt, A.-T. Marques, U. Scherf, H.D. Burrows, R.C. Evans, Ureasil organic–inorganic hybrids as photoactive waveguides for conjugated polyelectrolyte luminescent solar concentrators, *Materials Chemistry Frontiers*. 1 (2017) 2271–2282. doi:10.1039/C7QM00264E.
- [26] K.M.F. Rossi de Aguiar, E.P. Ferreira-Neto, S. Blunk, J.F. Schneider, C.A. Picon, C.M. Lepienski, K. Rischka, U.P. Rodrigues-Filho, Hybrid urethanesil coatings for inorganic surfaces produced by isocyanate-free and sol–gel routes: synthesis and characterization, *RSC Advances*. 6 (2016) 19160–19172. doi:10.1039/C5RA2433 1A.
- [27] M.C. Gonçalves, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, J. Hümmer, V. de Z. Bermudez, Di-urethanesil hybrid electrolytes doped with $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, *Ionics*. 20 (2014) 29–36. doi:10.1007/s11581-013-0959-1.
- [28] S.C. Nunes, J. Hümmer, V.T. Freitas, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, P. Almeida, V. de Zea Bermudez, Di-amidosils with tunable structure, morphology and emission quantum yield: the role of hydrogen bonding, *Journal of Materials Chemistry C*. 3 (2015) 6844–6861. doi:10.1039/C5TC00721F.
- [29] S.C. Nunes, C.B. Ferreira, J. Hümmer, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, P. Almeida, V. de Zea Bermudez, Lamellar mono-amidosil hybrids incorporating monomethinecyanine dyes, *Journal of Materials Chemistry C*. 1 (2013) 2290. doi:10.1039/c3tc00515a.
- [30] P.K. Roy, N. Iqbal, D. Kumar, C. Rajagopal, Rubber toughening of unsaturated polyester with core–shell poly(siloxane)-epoxy microspheres, *Polymer Bulletin*. 71 (2014) 2733–2748. doi:10.1007/s00289-014-1217-z.
- [31] W.H. Green, P.L. Khoa, J. Grey, T.T. Au, M.J. Sailor, White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions, *Science*. 276 (1997) 1826–1828. doi:10.1126/science.276.5320.1826.
- [32] F. Liu, L. Miao, Y. Wang, X. Xue, H. Yang, Green fabrication of ultraviolet curable epoxy acrylate-silica hybrid coatings, *Progress in Organic Coatings*. 109 (2017) 38–44. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.04.015.
- [33] J. Sun, E.K. Akdogan, L.C. Klein, A. Safari, Characterization and optical properties of sol–gel processed PMMA/SiO₂ hybrid monoliths, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 2807–2812. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.158.
- [34] X. Huang, Y. Yuan, S. Liu, W. Wang, R. Hong, One-step sol-gel preparation of hydrophobic antireflective SiO₂ coating on poly(methyl methacrylate) substrate, *Materials Letters*. 208 (2017) 62–64. doi:10.1016/j.matlet.2017.05.028.
- [35] K.J. Bachus, K.J. Langille, Y. Fu, G.T.T. Gibson, R.D. Oleschuk, Controlling the morphology of (concentric) microtubes formed by in situ free radical polymerization, *Polymer*. 58 (2015) 113–120. doi:10.1016/j.polymer.2014.12.040.
- [36] J. Li, Y. Zhu, Prepared Polymethacrylate-Based Monoliths for the Separation of Cations by Non-Suppressed Capillary Ion Chromatography, *Journal of Chromatographic Science*. 52 (2014) 442–446. doi:10.1093/chromsci/bmt056.
- [37] S.V. Harb, B.M. Cerrutti, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, P. Hammer, Siloxane–PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin, *Surface and Coatings Technology*. 275 (2015) 9–16. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.05.002.

- [38] S.V. Harb, F.C. dos Santos, B.L. Caetano, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, P. Hammer, Structural properties of cerium doped siloxane–PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance, *RSC Advances*. 5 (2015) 15414–15424. doi:10.1039/C4RA15974H.
- [39] M. Hodosh, G. Shklar, M. Povar, A polymethacrylate-silica composite material for dental implants, *Journal of Biomedical Materials Research*. 11 (1977) 893–901. doi:10.1002/jbm.820110609.
- [40] M. Hodosh, G. Shklar, L. Gettleman, M. Povar, Strength and biocompatibility of polymethacrylate-silica composite dental implant materials, *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 43 (1980) 197–203. doi:10.1016/0022-3913(80)90187-0.
- [41] S.R. Kunst, L.V.R. Beltrami, H.R.P. Cardoso, J.A. Santana, V.H.V. Sarmento, I.L. Müller, C. de F. Malfatti, Characterization of Siloxane-poly(methyl methacrylate) Hybrid Films Obtained on a Tinplate Substrate Modified by the Addition of Organic and Inorganic Acids, *Materials Research*. 18 (2015) 151–163. doi:10.1590/1516-1439.299514.
- [42] A.F. Suzana, E.A. Ferreira, A.V. Benedetti, H.W.P. Carvalho, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, Corrosion protection of chromium-coated steel by hybrid sol-gel coatings, *Surface and Coatings Technology*. 299 (2016) 71–80. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.04.075.
- [43] S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, L.V.R. Beltrami, C.T. Oliveira, T.L. Menezes, J.Z. Ferreira, C. de F. Malfatti, New Sol-gel Formulations to Increase the Barrier Effect of a Protective Coating Against the Corrosion and Wear of Galvanized Steel, *Materials Research*. 18 (2015) 138–150. doi:10.1590/1516-1439.288914.
- [44] J. Mosa, N.C. Rosero-Navarro, M. Aparicio, Active corrosion inhibition of mild steel by environmentally-friendly Ce-doped organic–inorganic sol–gel coatings, *RSC Advances*. 6 (2016) 39577–39586. doi:10.1039/C5RA26094A.
- [45] E.K.K. Baldin, S.R. Kunst, L.V.R. Beltrami, T.M. Lemos, M.C. Quevedo, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, P.R.R. Santos, V.H.V. Sarmento, C. de F. Malfatti, Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: Effect of the concentration in the corrosion inhibition action, *Thin Solid Films*. 600 (2016) 146–156. doi:10.1016/j.tsf.2016.01.034.
- [46] X. Ge, Q. Ye, L. Song, A. Misra, P. Spencer, Synthesis and evaluation of novel siloxane-methacrylate monomers used as dentin adhesives, *Dental Materials*. 30 (2014) 1073–1087. doi:10.1016/j.dental.2014.06.004.
- [47] S.R. Kumar, A. Patnaik, I. Bhat, Analysis of polymerization shrinkage and thermo-mechanical characterizations of resin-based dental composite reinforced with silane modified nanosilica filler particle, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 230 (2016) 492–503. doi:10.1177/1464420715581003.
- [48] T.C. Loh, C.M. Ng, R.N. Kumar, H. Ismail, Z. Ahmad, Improvement of thermal ageing and transparency of methacrylate based poly(siloxane-silsesquioxane) for optoelectronic application, *Journal of Applied Polymer Science*. 134 (2017) 45285. doi:10.1002/app.45285.
- [49] W. Lei, L.-Y. Zhang, L. Wan, B.-F. Shi, Y.-Q. Wang, W.-B. Zhang, Hybrid monolithic columns with nanoparticles incorporated for capillary

- electrochromatography, *Journal of Chromatography A*. 1239 (2012) 64–71. doi:10.1016/j.chroma.2012.03.065.
- [50] J. Palaganas, A.C. de Leon, J. Mangadlao, N. Palaganas, A. Mael, Y.J. Lee, H.Y. Lai, R. Advincula, Facile Preparation of Photocurable Siloxane Composite for 3D Printing, *Macromolecular Materials and Engineering*. 302 (2017) 1600477. doi:10.1002/mame.201600477.
- [51] M.A. Semsarzadeh, M. Ghahramani, Synthesis and morphology of polyacrylate-poly(dimethyl siloxane) block copolymers for membrane application, *Macromolecular Research*. 23 (2015) 898–908. doi:10.1007/s13233-015-3112-3.
- [52] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, Introduction, in: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012: pp. 3–19.
- [53] M. Halka, B. Nordstrom, The Lanthanides or Rare-Earth elements, in: *Lanthanides and Actinides, Facts on File*, New York, 2011: pp. 1–35.
- [54] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V. de Z. Bermudez, S.J.L. Ribeiro, Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future, *Advanced Materials*. 21 (2009) 509–534. doi:10.1002/adma.200801635.
- [55] J.M.A. Caiut, Estudo de aluminoxamos dopados com íons Eu^{3+} e preparação de híbridos orgânico-inorgânicos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2006.
- [56] V. de Zea Bermudez, L.D. Carlos, M.C. Duarte, M.M. Silva, C.J.R. Silva, M.J. Smith, M. Assunção, L. Alcácer, A novel class of luminescent polymers obtained by the sol–gel approach, *Journal of Alloys and Compounds*. 275–277 (1998) 21–26. doi:10.1016/S0925-8388(98)00266-7.
- [57] V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos, C. Molina, K. Dahmouche, S.J.L. Ribeiro, Coordination of Eu^{3+} Ions in Siliceous Nanohybrids Containing Short Polyether Chains and Bridging Urea Cross-links, *The Journal of Physical Chemistry B*. 105 (2001) 3378–3386. doi:10.1021/jp002665t.
- [58] L.D. Carlos, Y. Messaddeq, H.F. Brito, R.A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S.J.L. Ribeiro, Full-Color Phosphors from Europium(III)-Based Organosilicates, *Advanced Materials*. 12 (2000) 594–598. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<594::AID-ADMA594>3.0.CO;2-S.
- [59] R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos, R.R. Gonçalves, S.J.L. Ribeiro, V. de Zea Bermudez, Energy-Transfer Mechanisms and Emission Quantum Yields In Eu^{3+} -Based Siloxane-Poly(oxyethylene) Nanohybrids, *Chemistry of Materials*. 13 (2001) 2991–2998. doi:10.1021/cm010311o.
- [60] E. Pecoraro, R.A. Sá Ferreira, C. Molina, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L.D. Carlos, Photoluminescence of bulks and thin films of Eu^{3+} -doped organic/inorganic hybrids, *Journal of Alloys and Compounds*. 451 (2008) 136–139. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.123.
- [61] M.M. Nolasco, P.M. Vaz, V.T. Freitas, P.P. Lima, Paulo.S. André, R.A.S. Ferreira, P.D. Vaz, P. Ribeiro-Claro, L.D. Carlos, Engineering highly efficient $\text{Eu}(\text{III})$ -based tri-ureasil hybrids toward luminescent solar concentrators, *Journal of Materials Chemistry A*. 1 (2013) 7339. doi:10.1039/c3ta11463e.

- [62] S.F.H. Correia, P.P. Lima, E. Pecoraro, S.J.L. Ribeiro, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, Scale up the collection area of luminescent solar concentrators towards metre-length flexible waveguiding photovoltaics, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 24 (2016) 1178–1193. doi:10.1002/pip.2772.
- [63] P.A. Obara, V.H.V. Sarmiento, S.J.L. Ribeiro, M. Nalin, C. Molina, PWA-diureasils organic–inorganic hybrids. Photochromism and effect of the organic chain length, *Optical Materials*. 46 (2015) 64–69. doi:10.1016/j.optmat.2015.03.054.
- [64] R.A.S. Ferreira, C.D.S. Brites, C.M.S. Vicente, P.P. Lima, A.R.N. Bastos, P.G. Marques, M. Hiltunen, L.D. Carlos, P.S. André, Photonic-on-a-chip: a thermal actuated Mach-Zehnder interferometer and a molecular thermometer based on a single di-ureasil organic-inorganic hybrid: Photonic-on-a-chip, *Laser & Photonics Reviews*. 7 (2013) 1027–1035. doi:10.1002/lpor.201300080.
- [65] V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M.C. Gonçalves, S. Lavoryk, L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, Eu^{3+} Coordination in an Organic/Inorganic Hybrid Matrix with Methyl End-Capped Short Polyether Chains, *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 7110–7119. doi:10.1021/jp045660v.
- [66] V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, S. Lavoryk, M. Cristina Gonçalves, L.D. Carlos, Urethane cross-linked poly(oxyethylene)/siliceous nanohybrids doped with Eu^{3+} ions : Part 2. Ionic association, *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004) 649–658. doi:10.1039/B308202D.
- [67] M.C. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L.D. Carlos, Ion solvation and hydrogen bonding in Eu^{3+} -doped mono-urethanesil hybrids carrying pendant short polyether chains, *Journal of Molecular Structure*. 611 (2002) 83–93. doi:10.1016/S0022-2860(02)00058-3.
- [68] M. Hajzeri, L.S. Perše, M. Koželj, B. Orel, A. Šurca Vuk, Structural investigation of ormolytes for EC devices: IR spectroscopic characterization and relation between viscoelastic properties, conductivity and optical modulation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 139 (2015) 51–64. doi:10.1016/j.solmat.2015.03.005.
- [69] M. Hajzeri, Semi-Solid Gel Electrolytes For Electrochromic Devices, *Materials and Technology*. 45 (2011) 433–438.
- [70] L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, I. Orion, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, Sol–gel derived nanocomposite hybrids for full colour displays, *Journal of Luminescence*. 87–89 (2000) 702–705. doi:10.1016/S0022-2313(99)00366-X.
- [71] P.A. Tanner, B. Yan, H. Zhang, Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes, *Journal of Materials Science*. 35 (2000) 4325–4328. doi:10.1023/A:1004892520502.
- [72] G. Qian, M. Wang, Synthesis In Situ, Characterization, and Photostability of Europium β -Diketone Chelates in Organically Modified Silicates (ORMOSILs), *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2004) 703–708. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01262.x.
- [73] G. Qian, M. Wang, Characterization of ternary coordination complex of europium with thenoyltrifluoroacetone and triphenylphosphine oxide in situ synthesized in

- ORMOSIL, *Materials Research Bulletin*. 36 (2001) 2289–2299. doi:10.1016/S0025-5408(01)00740-1.
- [74] S.I. Weissman, Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium, *The Journal of Chemical Physics*. 10 (1942) 214–217. doi:10.1063/1.1723709.
- [75] L. Bian, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, Q. Lu, Preparation and luminescence properties of the PMMA/SiO₂/EuL₃·2H₂O hybrids by a sol–gel method, *Materials Science and Engineering: B*. 100 (2003) 53–58. doi:10.1016/S0921-5107(03)00069-2.
- [76] X. Huang, Q. Wang, X. Yan, J. Xu, W. Liu, Q. Wang, Y. Tang, Encapsulating a Ternary Europium Complex in a Silica/Polymer Hybrid Matrix for High Performance Luminescence Application, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 2332–2340. doi:10.1021/jp109644j.
- [77] Y. Li, B. Yan, Photoactive europium(III) centered mesoporous hybrids with 2-thenoyltrifluoroacetone functionalized SBA-16 and organic polymers, *Dalton Transactions*. 39 (2010) 2554. doi:10.1039/b919008b.
- [78] J. Garcia-Torres, P. Bosch-Jimenez, E. Torralba-Calleja, M. Kennedy, H. Ahmed, J. Doran, D. Gutierrez-Tauste, L. Bautista, M. Della Pirriera, Modulating the photoluminescence of europium-based emitting polymers: Influence of the matrix on the photophysical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 275 (2014) 103–113. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.11.004.
- [79] V. Bekiari, G. Pistolis, P. Lianos, Improvement of the emission properties of sol–gel silica matrices containing Eu³⁺ in the presence of poly(ethylene glycol)-200, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 226 (1998) 200–203. doi:10.1016/S0022-3093(97)00492-4.
- [80] K. Dahmouche, L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, C.V. Santilli, A.F. Craievich, Structural modelling of Eu³⁺-based siloxane–poly(oxyethylene) nanohybrids, *Journal of Materials Chemistry*. 11 (2001) 3249–3257. doi:10.1039/b104822h.
- [81] L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, C. Molina, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, White light emission of Eu³⁺-based hybrid xerogels, *Physical Review B*. 60 (1999) 10042–10053. doi:10.1103/PhysRevB.60.10042.
- [82] V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M.C. Gonçalves, L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, L. Reis, P. Jacobsson, Urethane cross-linked poly(oxyethylene)/siliceous nanohybrids doped with Eu³⁺ ions: Part 1. Coordinating ability of the host matrix, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 6 (2004) 638–648. doi:10.1039/B308201F.
- [83] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L.M. Ilharco, M. Pagliaro, The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications, *Chemical Reviews*. 113 (2013) 6592–6620. doi:10.1021/cr300399c.
- [84] S.C. Nunes, N.J.O. Silva, J. Hümmel, R.A.S. Ferreira, P. Almeida, L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, Water-mediated structural tunability of an alkyl/siloxane hybrid: from amorphous material to lamellar structure or bilamellar superstructure, *RSC Advances*. 2 (2012) 2087. doi:10.1039/c2ra00702a.
- [85] V.T. Freitas, P.P. Lima, V. de Zea Bermudez, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, Boosting the Emission Quantum Yield of Urea Cross-Linked Tripodal

- Poly(oxypropylene)/Siloxane Hybrids Through the Variation of Catalyst Concentration, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2012 (2012) 5390–5395. doi:10.1002/ejic.201200823.
- [86] L. Fu, R.A. Sá Ferreira, N.J.O. Silva, L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, Photoluminescence and Quantum Yields of Urea and Urethane Cross-Linked Nanohybrids Derived from Carboxylic Acid Solvolysis, *Chemistry of Materials*. 16 (2004) 1507–1516. doi:10.1021/cm035028z.
- [87] F.A. de Jesus, S.T.S. Santos, J.M.A. Caiut, V.H.V. Sarmiento, Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu^{3+} doped SiO_2 –PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol–gel process, *Journal of Luminescence*. 170 (2016) 588–593. doi:10.1016/j.jlumin.2015.05.030.
- [88] K. Driesen, P. Lenaerts, K. Binnemans, C. Görrler-Walrand, Influence of heat treatment on the intensities of f–f transitions in lanthanide-doped sol–gel glasses, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 4 (2002) 552–555. doi:10.1039/b108544c.
- [89] R.S. Quimby, Overview, in: *Photonics and Lasers: An Introduction*, Wiley-Interscience, Hoboken, 2006: pp. 1–5.
- [90] C. Yeh, Introduction, in: *Applied Photonics*, 1st ed., Academic Press, San Diego, 1994: pp. 1–8.
- [91] R.P. Cruz, M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, C. Molina, Photochromic dynamics of organic–inorganic hybrids supported on transparent and flexible recycled PET, *Optical Materials*. 66 (2017) 297–301. doi:10.1016/j.optmat.2017.02.023.
- [92] M. Fang, L. Fu, R. Ferreira, L. Carlos, White-Light Emitting Di-Ureasil Hybrids, *Materials*. 11 (2018) 2246. doi:10.3390/ma11112246.
- [93] N. Willis-Fox, M. Kraft, J. Arlt, U. Scherf, R.C. Evans, Tunable White-Light Emission from Conjugated Polymer-Di-Ureasil Materials, *Advanced Functional Materials*. 26 (2016) 532–542. doi:10.1002/adfm.201504017.
- [94] A. Bastos, B. McKenna, M. Lima, P.S. André, L.D. Carlos, R.C. Evans, R.A.S. Ferreira, Flexible Optical Amplifier for Visible-Light Communications Based on Organic–Inorganic Hybrids, *ACS Omega*. 3 (2018) 13772–13781. doi:10.1021/acsomega.8b01726.
- [95] A. Bastos, C. Vicente, R. Oliveira-Silva, N. Silva, M. Tação, J. Costa, M. Lima, P. André, R. Ferreira, Integrated Optical Mach-Zehnder Interferometer Based on Organic-Inorganic Hybrids for Photonics-on-a-Chip Biosensing Applications, *Sensors*. 18 (2018) 840. doi:10.3390/s18030840.
- [96] J.F.C.B. Ramalho, L.C.F. António, S.F.H. Correia, L.S. Fu, A.S. Pinho, C.D.S. Brites, L.D. Carlos, P.S. André, R.A.S. Ferreira, Luminescent QR codes for smart labelling and sensing, *Optics & Laser Technology*. 101 (2018) 304–311. doi:10.1016/j.optlastec.2017.11.023.
- [97] R. Rondão, A.R. Frias, S.F.H. Correia, L. Fu, V. de Zea Bermudez, P.S. André, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, High-Performance Near-Infrared Luminescent Solar Concentrators, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (2017) 12540–12546. doi:10.1021/acsami.7b02700.
- [98] A.R. Frias, E. Pecoraro, S.F.H. Correia, L.M.G. Minas, A.R. Bastos, S. García-Revilla, R. Balda, S.J.L. Ribeiro, P.S. André, L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, Sustainable luminescent solar concentrators based on organic–inorganic hybrids

- modified with chlorophyll, *Journal of Materials Chemistry A*. 6 (2018) 8712–8723. doi:10.1039/C8TA01712C.
- [99] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale, *Advanced Materials*. 22 (2010) 4499–4504. doi:10.1002/adma.201001780.
- [100] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, Organic–Inorganic $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped hybrid films for temperature mapping in integrated circuits, *Frontiers in Chemistry*. 1 (2013). doi:10.3389/fchem.2013.00009.
- [101] T.C.F. Santos, R.R. Rodrigues, S.F.H. Correia, L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, C. Molina, L.O. Péres, UV-converting blue-emitting polyfluorene-based organic-inorganic hybrids for solid state lighting, *Polymer*. 174 (2019) 109–113. doi:10.1016/j.polymer.2019.04.042.
- [102] V.K.L. Osorio, M.L. Feitosa, Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na Análise Complexométrica de Lantanídeos, in: São Paulo, 1981: pp. 277–293.
- [103] V.H.V. Sarmiento, Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2005.
- [104] K. Tadanaga, B. Ellis, A.B. Seddon, Near- and Mid-Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Ormosil Films for Photonics from Tetramethoxysilane and Trimethoxysilylpropylmethacrylate, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 19 (2000) 687–690. doi:10.1023/A:1008714806606.
- [105] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Infrared Spectrometry*, in: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2005: pp. 72–125.
- [106] Z. Sassi, J.C. Bureau, A. Bakkali, Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS–TMSM–MMA), *Vibrational Spectroscopy*. 28 (2002) 251–262. doi:10.1016/S0924-2031(01)00158-8.
- [107] Z. Sassi, J.C. Bureau, A. Bakkali, Spectroscopic study of TMOS–TMSM–MMA gels Previously identification of the networks inside the hybrid material, *Vibrational Spectroscopy*. 28 (2002) 299–318. doi:10.1016/S0924-2031(02)00009-7.
- [108] M. Criado, I. Sobrados, J. Sanz, Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques, *Progress in Organic Coatings*. 77 (2014) 880–891. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.
- [109] Z. Olejniczak, M. Łęczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa, ^{29}Si MAS NMR and FTIR study of inorganic–organic hybrid gels, *Journal of Molecular Structure*. 744–747 (2005) 465–471. doi:10.1016/j.molstruc.2004.11.069.
- [110] G. Martínez, M. Sánchez-Chaves, C.M. Rocha, G. Ellis, Thermal degradation behaviour of 2-hydroxyethyl methacrylate–tert-butyl acrylate copolymers,

- Polymer Degradation and Stability. 76 (2002) 205–210. doi:10.1016/S0141-3910(02)00015-0.
- [111] G. Socrates, The Carbonyl Group: C=O, in: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2001: pp. 115–156.
- [112] D.I. Bower, W.F. Maddams, The characterization of polymers, in: *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006: pp. 162–226.
- [113] M. Manuela Silva, V. de Zea Bermudez, L.D. Carlos, A. Paula Passos de Almeida, M.J. Smith, Sol-gel processing and structural study of europium-doped hybrid materials, *Journal of Materials Chemistry*. 9 (1999) 1735–1740. doi:10.1039/a901587f.
- [114] L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, Multi-wavelength europium-based hybrid phosphors, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 247 (1999) 203–208. doi:10.1016/S0022-3093(99)00063-0.
- [115] K. Nakamoto, Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry, in: *Infrared and Raman Spectra of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2009.
- [116] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/9780470027318.a5606.
- [117] S.C. Tjong, S.P. Bao, Crystallization regime characteristics of exfoliated polyethylene/vermiculite nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 43 (2005) 253–263. doi:10.1002/polb.20324.
- [118] V.H.V. Sarmiento, K. Dahmouche, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Effect of lithium doping on the evolution of rheological and structural properties during gelation of siloxane–poly(oxypropylene) nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 3962–3972. doi:10.1039/b505462c.
- [119] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L.M. Ilharco, M. Pagliaro, Role of the Alkyl–Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol–Gel Catalysts, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 6686–6694. doi:10.1021/cm051954x.
- [120] A.M. Fidalgo, L.M. Ilharco, Tailoring the structure and hydrophobic properties of amorphous silica by silylation, *Microporous and Mesoporous Materials*. 158 (2012) 39–46. doi:10.1016/j.micromeso.2012.03.009.
- [121] P. Cacioli, G. Moad, E. Rizzardo, A.K. Serelis, D.H. Solomon, The use of model compounds in interpreting the thermal degradation of poly(methyl methacrylate): Effect of groups produced during termination of polymerization, *Polymer Bulletin*. 11 (1984) 325–328. doi:10.1007/BF00254268.
- [122] T. Kashiwagi, A. Inaba, K. Hatada, T. Kitayama, Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate), 19 (1986) 2160–2168. doi:10.1021/ma00162a010.
- [123] T. Tadano, R. Zhu, S. Suzuki, T. Hoshi, D. Sasaki, T. Hagiwara, T. Sawaguchi, Thermal degradation of transparent poly(methyl methacrylate)/silica nanoparticle hybrid films, *Polymer Degradation and Stability*. 109 (2014) 7–12. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.009.

- [124] H.W.P. Carvalho, O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: Um estudo da ordem local e a média distância, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2012.
- [125] T.C. Chang, C.L. Liao, K.H. Wu, H.B. Chen, J.C. Yang, Degradation of some poly(methylphenylsiloxane)-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks, *Polymer Degradation and Stability*. 66 (1999) 127–132. doi:10.1016/S0141-3910(99)00061-0.
- [126] T. Orhan, N.A. Isitman, J. Hacaloglu, C. Kaynak, Thermal degradation mechanisms of aluminium phosphinate, melamine polyphosphate and zinc borate in poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 1780–1787. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.019.
- [127] J. Roeder, R.V.B. Oliveira, D. Becker, M.W. Gonçalves, V. Soldi, A.T.N. Pires, Compatibility effect on the thermal degradation behaviour of polypropylene blends with polyamide 6, ethylene propylene diene copolymer and polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*. 90 (2005) 481–487. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.008.
- [128] H.W.P. Carvalho, A.F. Suzana, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, Structure and thermal behavior of PMMA–polysilsesquioxane organic–inorganic hybrids, *Polymer Degradation and Stability*. 104 (2014) 112–119. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.031.
- [129] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, Sol-Gel Transition In Simple Silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 48 (1982) 47–64. doi:10.1016/0022-3093(82)90245-9.
- [130] Y.-H. Hu, C.-Y. Chen, C.-C. Wang, Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*. 84 (2004) 545–553. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.001.
- [131] K. Dahmouche, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, Small-Angle X-ray Scattering Study of Sol–Gel-Derived Siloxane–PEG and Siloxane–PPG Hybrid Materials, *The Journal of Physical Chemistry B*. 103 (1999) 4937–4942. doi:10.1021/jp984605h.
- [132] V.H.V. Sarmento, K. Dahmouche, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, Small-angle X-ray and nuclear-magnetic resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol-gel process, *Journal of Applied Crystallography*. 36 (2003) 473–477. doi:10.1107/S0021889803000384.
- [133] G.P. Pires, Implicações da utilização de organoalcóxissilanos sobre a síntese de sílicas híbridas pelo processo sol-gel dopadas com antocianinas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [134] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Hydrolysis and Condensation II. Silicates, in: *Sol-Gel Science: The Chemistry and Physics of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Londres, 1990: pp. 97–234.
- [135] G. Canché-Escamilla, S. Duarte-Aranda, M. Toledano, Synthesis and characterization of hybrid silica/PMMA nanoparticles and their use as filler in dental composites, *Materials Science and Engineering: C*. 42 (2014) 161–167. doi:10.1016/j.msec.2014.05.016.

- [136] S.-L. Bee, M.A.A. Abdullah, M. Mamat, S.-T. Bee, L.T. Sin, D. Hui, A.R. Rahmat, Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA, *Composites Part B: Engineering*. 110 (2017) 83–95. doi:10.1016/j.compositesb.2016.10.084.
- [137] X. Sun, Z. Wu, D. He, K. Shen, X. Liu, H. Li, W. Jin, Bioactive injectable polymethylmethacrylate/silicate bioceramic hybrid cements for percutaneous vertebroplasty and kyphoplasty, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 96 (2019) 125–135. doi:10.1016/j.jmbbm.2019.04.044.
- [138] G. Solomons, C. Fryhle, S. Snyder, Conjugated Unsaturated Systems, in: *Organic Chemistry*, 11^a ed., Danvers, MA, n.d.: pp. 581–625.
- [139] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, J. Vyvyan, Ultraviolet Spectroscopy, in: *Introduction to Spectroscopy*, 4^a ed., n.d.: pp. 381–417.
- [140] Y. Pan, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, Q. Xia, L. Liu, X. Liu, L. Li, F⁻-Eu³⁺ charge transfer energy and local crystal environment in Eu³⁺ doped calcium fluoride, *Ceramics International*. 43 (2017) 13089–13093. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.197.
- [141] P. Dorenbos, The Eu³⁺ charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *Journal of Luminescence*. 111 (2005) 89–104. doi:10.1016/j.jlumin.2004.07.003.
- [142] P. Dorenbos, Charge transfer bands in optical materials and related defect level location, *Optical Materials*. 69 (2017) 8–22. doi:10.1016/j.optmat.2017.03.061.
- [143] P. Dorenbos, Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 15 (2003) 8417–8434. doi:10.1088/0953-8984/15/49/018.
- [144] J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, H. Dexpert, Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu³⁺-doped boehmite nanoparticles, *Nanotechnology*. 18 (2007) 455605. doi:10.1088/0957-4484/18/45/455605.
- [145] S. Chandra, G. Beaune, N. Shirahata, F.M. Winnik, A one-pot synthesis of water soluble highly fluorescent silica nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry B*. 5 (2017) 1363–1370. doi:10.1039/C6TB02813F.
- [146] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*. 295 (2015) 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [147] V. Forster, Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischen molekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie, *Zeitschrift Fur Naturforschung*. 49 (1949) 321–327.
- [148] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *The Journal of Chemical Physics*. 21 (1953) 836–850. doi:10.1063/1.1699044.
- [149] P.P. Lima, S.S. Nobre, R.O. Freire, S.A. Júnior, R.A. Sá Ferreira, U. Pischel, O.L. Malta, L.D. Carlos, Energy Transfer Mechanisms in Organic–Inorganic Hybrids Incorporating Europium(III): A Quantitative Assessment by Light Emission Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 17627–17634. doi:10.1021/jp074204e.

- [150] C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, Spectral intensities of f-f transitions, in: *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*, Elsevier Science, Amsterdã, 1998: pp. 110–273.
- [151] J.-C.G. Bunzli, S.V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, in: *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag, Heidelberguer, 2011: pp. 1–45.
- [152] L.D. Carlos, O.L. Malta, R.Q. Albuquerque, A covalent fraction model for lanthanide compounds, *Chemical Physics Letters*. 415 (2005) 238–242. doi:10.1016/j.cplett.2005.09.001.
- [153] P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, d-metal complexes: electronic structure and properties, in: *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010: pp. 473–506.
- [154] R. Reisfeld, R.A. Velapoldi, L. Boehm, M. Ish-Shalom, Transition probabilities of europium in phosphate glasses, *The Journal of Physical Chemistry*. 75 (1971) 3980–3983. doi:10.1021/j100695a012.
- [155] S.J.L. Ribeiro, K. Dahmouche, C.A. Ribeiro, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, Study of Hybrid Silica-Polyethyleneglycol Xerogels by Eu^{3+} Luminescence Spectroscopy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 13 (1998) 427–432.
- [156] F.A. Dias Filho, L.D. Carlos, Y. Messadeq, S.J.L. Ribeiro, Spectroscopic Study and Local Coordination of Polyphosphate Colloidal Systems, *Langmuir*. 21 (2005) 1776–1783. doi:10.1021/la0476837.
- [157] S. Cotton, Electronic and Magnetic Properties of the Lanthanides, in: *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Uppingham, 2006: pp. 61–88.
- [158] A.P. Duarte, M. Gressier, M.-J. Menu, J. Dexpert-Ghys, J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex, *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 505–515. doi:10.1021/jp210338t.
- [159] L.A. Rocha, J. do C. Freiria, J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, M. Verelst, J. Dexpert-Ghys, Luminescence properties of Eu-complex formations into ordered mesoporous silica particles obtained by the spray pyrolysis process, *Nanotechnology*. 26 (2015) 335604. doi:10.1088/0957-4484/26/33/335604.
- [160] B. Francis, B. Neuhaus, M.L.P. Reddy, M. Epple, C. Janiak, Amine-Functionalized Silica Nanoparticles Incorporating Covalently Linked Visible-Light-Excitable Eu^{3+} Complexes: Synthesis, Characterization, and Cell-Uptake Studies: Amine-Functionalized Silica Nanoparticles Incorporating Covalently Linked Visible-Light-Excitable Eu^{3+} Complexes: Synthesis, Characterization, and Cel, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017 (2017) 3205–3213. doi:10.1002/ejic.201700240.
- [161] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, in: A.D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), *Compendium of Chemical Terminology*, 2^a ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [162] H.R.M. Silva, W.M. Faustino, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, Investigation on the formation of highly luminescent β -diketone-Ln(III)-EDTA water-soluble complexes, *Journal of Luminescence*. 207 (2019) 182–187. doi:10.1016/j.jlumin.2018.10.021.

- [163] F. Piccinelli, C. De Rosa, A. Melchior, G. Faura, M. Tolazzi, M. Bettinelli, Eu(III) and Tb(III) complexes of 6-fold coordinating ligands showing high affinity for the hydrogen carbonate ion: a spectroscopic and thermodynamic study, *Dalton Transactions*. 48 (2019) 1202–1216. doi:10.1039/C8DT03621G.
- [164] Y. Zama, K. Yanai, J. Takeshita, A. Ishii, M. Yamanaka, M. Hasegawa, Gelation and luminescence of lanthanide hydrogels formed with deuterium oxide, *RSC Advances*. 9 (2019) 1949–1955. doi:10.1039/C8RA08504H.
- [165] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*. 127 (1962) 750–761. doi:10.1103/PhysRev.127.750.
- [166] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *The Journal of Chemical Physics*. 37 (1962) 511–520. doi:10.1063/1.1701366.
- [167] B.F. dos Santos, M.V. dos Santos Rezende, P.J.R. Montes, R.M. Araujo, M.A.C. dos Santos, M.E.G. Valerio, Spectroscopy study of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$, *Journal of Luminescence*. 132 (2012) 1015–1020. doi:10.1016/j.jlumin.2011.09.008.
- [168] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Eu^{3+} doped $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$, *Journal of Luminescence*. 157 (2015) 21–27. doi:10.1016/j.jlumin.2014.08.017.
- [169] R.T. Moura, A.N. Carneiro Neto, R.L. Longo, O.L. Malta, On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability, *Journal of Luminescence*. 170 (2016) 420–430. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.016.
- [170] S.C. Nunes, V. de Zea Bermudez, J. Cybinska, R.A. Sá Ferreira, J. Legendziewicz, L.D. Carlos, M.M. Silva, M.J. Smith, D. Ostrovskii, J. Rocha, Structure and photoluminescent features of di-amide cross-linked alkylene–siloxane hybrids, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 3876. doi:10.1039/b505372m.
- [171] L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, L. Marques, M. Assunção, Sol–Gel Derived Urea Cross-Linked Organically Modified Silicates. 2. Blue-Light Emission, *Chemistry of Materials*. 11 (1999) 581–588. doi:10.1021/cm980373n.
- [172] A. Antuzevics, G. Krieke, E. Pavlovskia, U. Rogulis, Eu^{3+} ion distribution in oxyfluoride glass nanocomposites, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 522 (2019) 119548. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119548.
- [173] R. Stefan, L.C. Bolundut, L. Pop, G. Borodi, E. Culea, P. Pascuta, Copper nanoparticles enhanced luminescence of Eu^{3+} doped lead tellurite glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 505 (2019) 9–17. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.031.
- [174] J.-H. Hong, Z.-G. Zhang, C.-J. Cong, K.-L. Zhang, Energy transfer from Bi^{3+} sensitizing the luminescence of Eu^{3+} in clusters embedded into sol–gel silica glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 2431–2435. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.004.
- [175] F. Embert, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, Synthesis and Luminescence Properties of Monophasic Organic–Inorganic Hybrid Materials Incorporating Europium(III), *Chemistry of Materials*. 13 (2001) 4542–4549. doi:10.1021/cm0101982.

- [176] B.T. Stone, V.C. Costa, K.L. Bray, In Situ Dehydroxylation in Eu³⁺-Doped Sol–Gel Silica, *Chemistry of Materials*. 9 (1997) 2592–2598. doi:10.1021/cm970265l.
- [177] H. You, M. Nogami, Optical Properties and Local Structure of Eu³⁺ Ions in Sol–Gel TiO₂–SiO₂ Glasses, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 12003–12008. doi:10.1021/jp0486245.
- [178] M.G. Ventura, C.A.T. Laia, A.J. Parola, Formation of Eu(III) Nanoparticles on Borosilicate Sol–Gel Studied with Time-Resolved Luminescence Techniques, *The Journal of Physical Chemistry C*. 114 (2010) 18414–18422. doi:10.1021/jp106844t.
- [179] A. Baraldi, E. Buffagni, R. Capelletti, M. Mazzer, M. Fasoli, A. Lauria, F. Moretti, A. Vedda, M. Gemmi, Eu Incorporation into Sol–Gel Silica for Photonic Applications: Spectroscopic and TEM Evidences of α -Quartz and Eu Pyrosilicate Nanocrystal Growth, *The Journal of Physical Chemistry C*. 117 (2013) 26831–26848. doi:10.1021/jp4101174.
- [180] L. Kokou, J. Du, Rare earth ion clustering behavior in europium doped silicate glasses: Simulation size and glass structure effect, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 358 (2012) 3408–3417. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.068.
- [181] V.C. Costa, M.J. Lochhead, K.L. Bray, Fluorescence Line-Narrowing Study of Eu³⁺-Doped Sol–Gel Silica: Effect of Modifying Cations on the Clustering of Eu³⁺, *Chemistry of Materials*. 8 (1996) 783–790. doi:10.1021/cm9504910.
- [182] R.M. Supkowski, W.DeW. Horrocks, On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes, *Inorganica Chimica Acta*. 340 (2002) 44–48. doi:10.1016/S0020-1693(02)01022-8.
- [183] P.H. Suegama, V.H.V. Sarmiento, M.F. Montemor, A.V. Benedetti, H.G. de Melo, I.V. Aoki, C.V. Santilli, Effect of cerium(IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 5100–5109. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.002.
- [184] P. Hammer, F.C. dos Santos, B.M. Cerrutti, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 63 (2012) 266–274. doi:10.1007/s10971-011-2672-8.
- [185] P. Hammer, F.C. dos Santos, B.M. Cerrutti, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance, *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013) 601–608. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.11.015.
- [186] F.A. Jesus, Estrutura e propriedades luminescentes de nanocompósitos híbridos Eu³⁺:SiO₂-PMMA preparados pelo processo sol-gel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe (UFS), 2015.
- [187] J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt, *Annalen der Physik*. 348 (1914) 965–982. doi:10.1002/andp.19143480702.
- [188] S.S. Nobre, C.D.S. Brites, R.A.S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, C. Carcel, J.J.E. Moreau, J. Rocha, M. Wong Chi Man, L.D. Carlos, Photoluminescence of Eu(III)-doped lamellar bridged silsesquioxanes self-templated through a hydrogen

- bonding array, *Journal of Materials Chemistry*. 18 (2008) 4172. doi:10.1039/b807262k.
- [189] C. Molina, S.J.L. Ribeiro, K. Dahmouche, C.V. Santilli, A.F. Craievich, EXAFS, SAXS and Eu^{3+} Luminescence Spectroscopy of Sol-Gel Derived Siloxane-Polyethyleneoxide Hybrids, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 19 (2000) 615–620. doi:10.1023/A:1008773630287.
- [190] Y. Zhao, B. Yan, Rare earth hybrid materials of organically modified silica covalently bonded to a GaN matrix: multicomponent assembly and multi-color luminescence, *Dalton Transactions*. 41 (2012) 5334. doi:10.1039/c2dt12255c.
- [191] X. Guo, L. Fu, H. Zhang, L.D. Carlos, C. Peng, J. Guo, J. Yu, R. Deng, L. Sun, Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method, *New Journal of Chemistry*. 29 (2005) 1351. doi:10.1039/b504707b.
- [192] X. Guo, X. Wang, H. Zhang, L. Fu, H. Guo, J. Yu, L.D. Carlos, K. Yang, Preparation and luminescence properties of covalent linking of luminescent ternary europium complexes on periodic mesoporous organosilica, *Microporous and Mesoporous Materials*. 116 (2008) 28–35. doi:10.1016/j.micromeso.2008.03.007.
- [193] C. Peng, H. Zhang, J. Yu, Q. Meng, L. Fu, H. Li, L. Sun, X. Guo, Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Covalently Bonded to Mesoporous SBA-15, *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 15278–15287. doi:10.1021/jp051984n.
- [194] F.C. dos Santos, S.V. Harb, M.-J. Menu, V. Turq, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, P. Hammer, On the structure of high performance anticorrosive PMMA–siloxane–silica hybrid coatings, *RSC Advances*. 5 (2015) 106754–106763. doi:10.1039/C5RA20885H.
- [195] V.H.V. Sarmiento, M.G. Schiavetto, P. Hammer, A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, P.H. Suegama, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process, *Surface and Coatings Technology*. 204 (2010) 2689–2701. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.02.022.
- [196] S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, C.T. Oliveira, J.A. Santana, V.H.V. Sarmiento, I.L. Muller, C.F. Malfatti, Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition, *Applied Surface Science*. 298 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.182.
- [197] M. Longhi, S.R. Kunst, L.V.R. Beltrami, E.K. Kerstner, C.I. Silva Filho, V.H.V. Sarmiento, C. Malfatti, Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates, *Materials Research*. 18 (2015) 1140–1155. doi:10.1590/1516-1439.321614.
- [198] B. Szpikowska-Sroka, M. Źądło, R. Czoik, L. Źur, W.A. Pisarski, Energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} in silica xerogels, *Journal of Luminescence*. 154 (2014) 290–293. doi:10.1016/j.jlumin.2014.05.004.

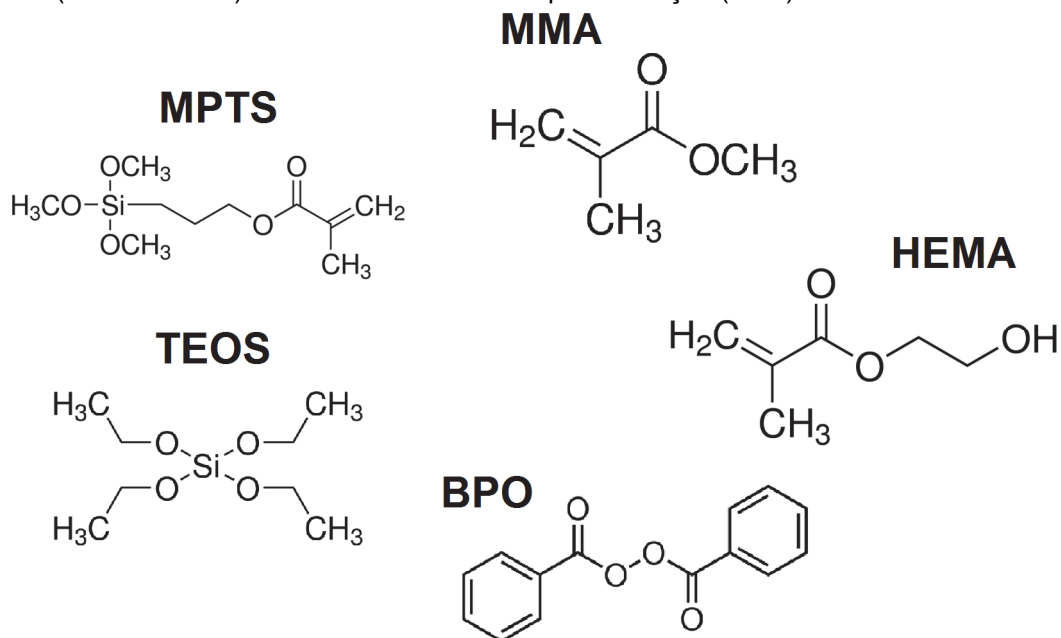
- [199]X. Sun, H. Liang, H. Ming, Q. Zhang, J. Yang, Z. Zheng, H. Ma, Y. Zhang, J. Zhang, J. Xie, L. Cao, Z. Zhang, The investigation on Eu^{3+} high-doped PMMA planar optical waveguide by using scanning near-field optical microscopy, *Optics Communications*. 240 (2004) 75–80. doi:10.1016/j.optcom.2004.06.027.
- [200]J.D.L. Dutra, LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes à Base de Európio, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe (UFS), 2014.
- [201]J.D.L. Dutra, R.O. Freire, Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – A case study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 256 (2013) 29–35. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.01.016.

APÊNDICE A:

DADOS SUPLEMENTARES

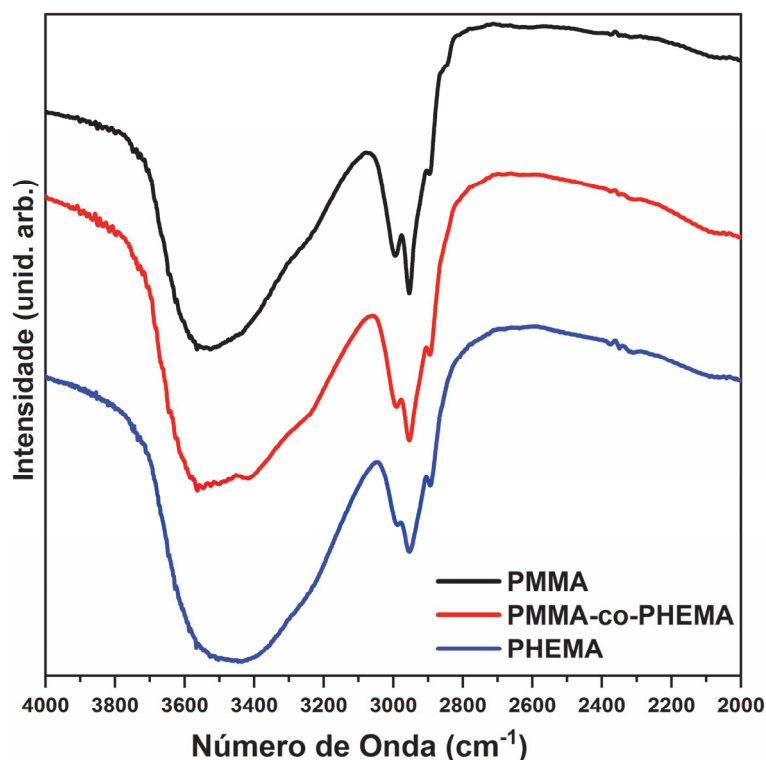
A.1 – Dados não apresentados na seção 4.1: Influência da composição da fase orgânica sobre a estrutura e a luminescência de materiais híbridos Eu^{3+} : siloxano-polimetacrilato

Figura A1: Fórmulas estruturais dos precursores inorgânicos (MPTS e TESOS), dos precursores orgânicos (MMA e HEMA) e do iniciador térmico de polimerização (BPO).



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> (Acesso em 28/07/2019 às 17:21 hs)

Figura A2: Espectros de FTIR das amostras PMMA (preto), PMMA-co-PHEMA (vermelho) e PHEMA (azul) apresentados no intervalo entre 4000 e 2000 cm^{-1} .



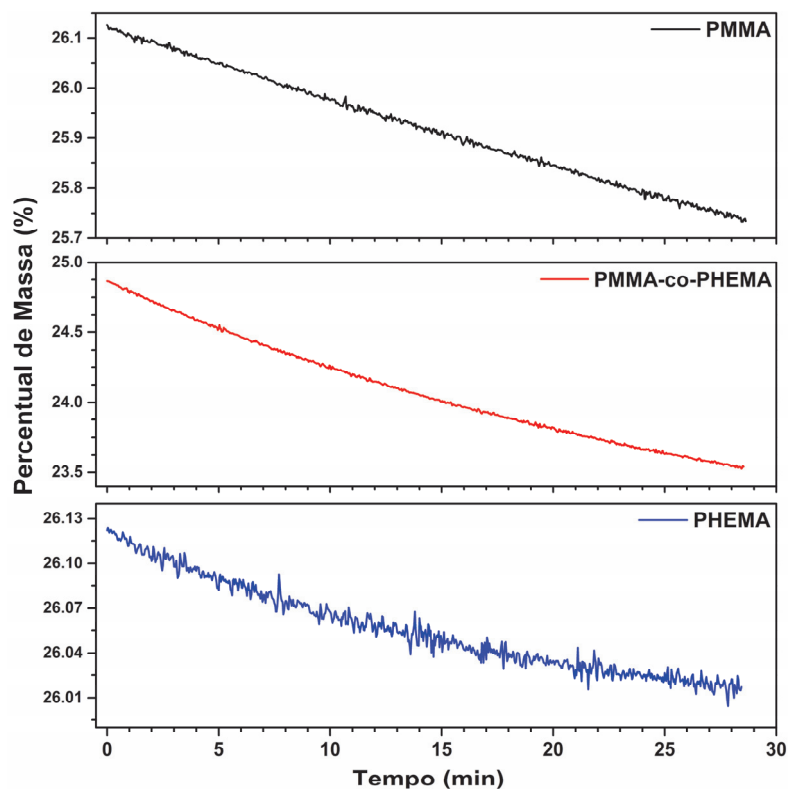
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A1: Temperatura Máxima ($T_{\text{máx}}$) e Percentual de Massa Decomposta ($\%M_d$) de cada evento observado nas curvas DTG das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

		PMMA	PMMA-co-PHEMA	PHEMA	Atribuição
Evento 2	$T_{\text{máx}}$	---	253 °C	255 °C	Despolimerização ("Cabeça-Cabeça")
	$\%M_d$	---	2,3 %	3,4 %	
Evento 3	$T_{\text{máx}}$	290 °C	282 °C	---	Despolimerização (Terminações Vinílicas)
	$\%M_d$	3,4 %	2,4 %	---	
Evento 4	$T_{\text{máx}}$	307 °C	326 °C	317 °C	Despolimerização (Terminações Vinílicas)
	$\%M_d$	16,4 %	27,1 %	9,1 %	
Evento 5	$T_{\text{máx}}$	350 °C	---	351 °C	Despolimerização ("Cabeça-Cauda")
	$\%M_d$	12,9 %	---	7,0 %	
Evento 6	$T_{\text{máx}}$	394 °C	394 °C	392 °C	Despolimerização ("Cabeça-Cauda")
	$\%M_d$	22,4 %	26,5 %	31,0 %	
Evento 7	$T_{\text{máx}}$	472 °C	464 °C	465 °C	Moléculas de H ₂ O da condensação de grupos silanol
	$\%M_d$	10,9 %	6,5 %	11,6 %	
Evento 8	$T_{\text{máx}}$	555 °C	507 °C	528 °C	Moléculas de H ₂ O da condensação de grupos silanol
	$\%M_d$	1,7 %	2,7 %	2,2 %	
Resíduo a 800 °C		26,1 %	24,9 %	26,1 %	Rede de Sílica com grupos orgânicos fortemente ligados

Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A3: Curvas isotérmicas das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA obtidas a 800 °C por 30 minutos.



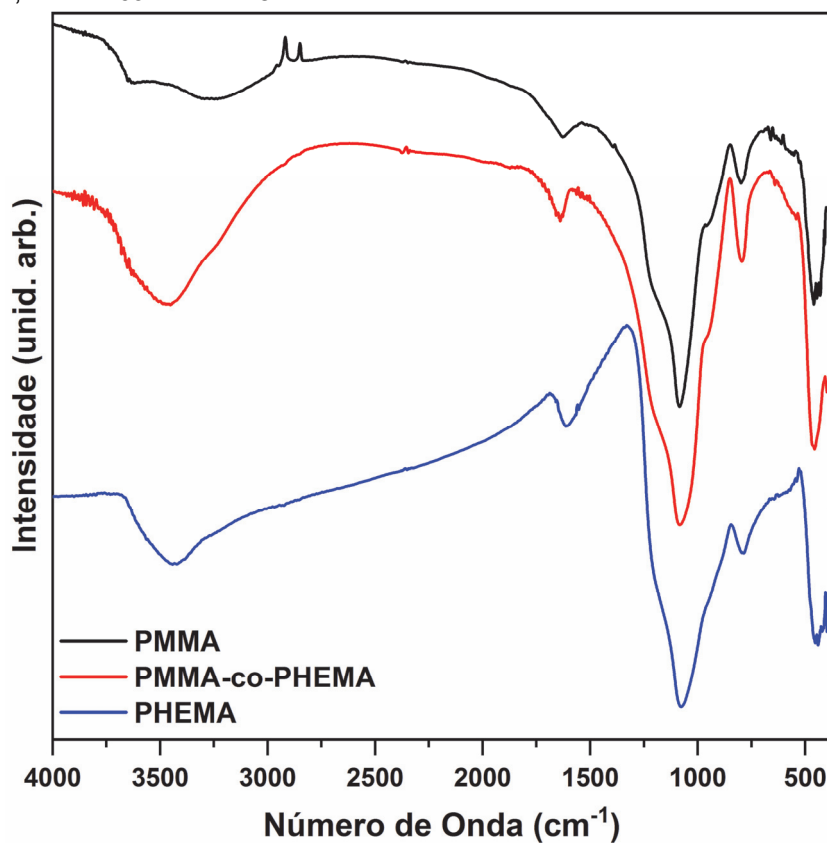
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A2: Parâmetros $\%M_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$, $T_{0,1}$ e $T_{0,5}$ das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.

	PMMA	PMMA-co-PHEMA	PHEMA
$\%M_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$	1,5 %	5,3 %	0,4 %
$T_{0,1}$	270 °C	259 °C	167 °C
$T_{0,5}$	394 °C	399 °C	400 °C

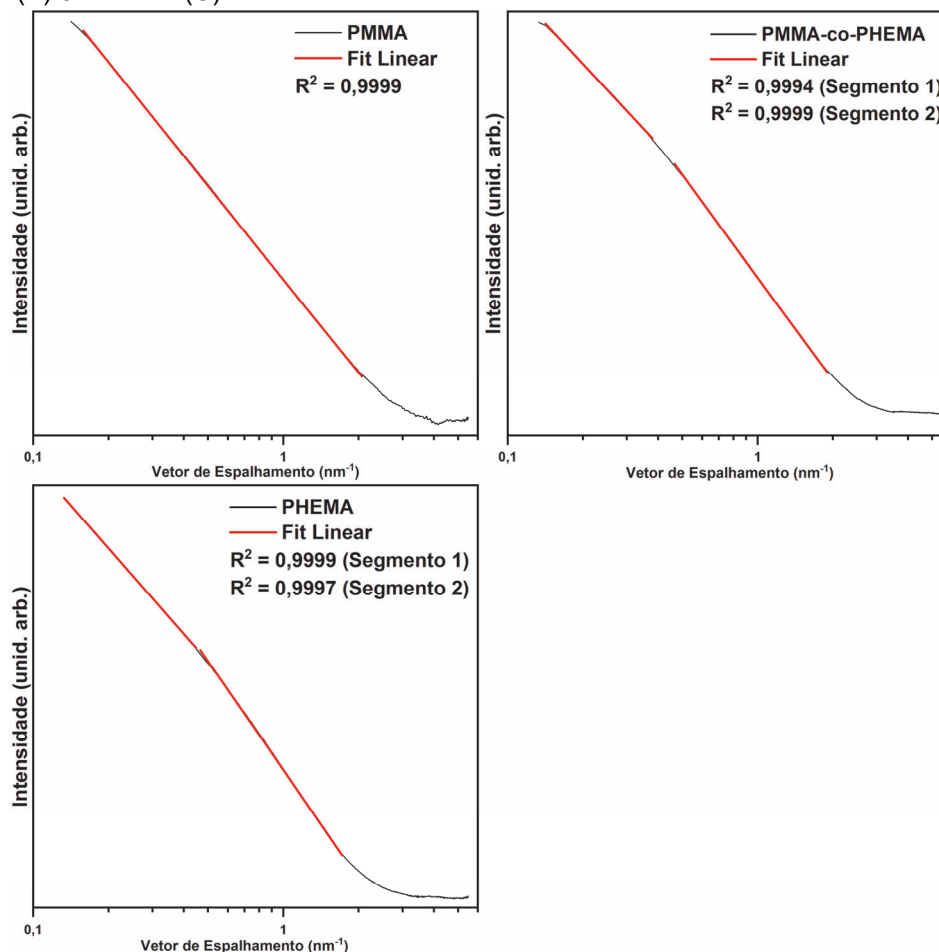
Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A4: Espectros de FTIR dos resíduos a 800 °C obtidos após a obtenção das curvas TG das amostras PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A5: Ajustes lineares da região de Porod das curvas de SAXS das amostras PMMA (A), PMMA-co-PHEMA (B) e PHEMA (C).



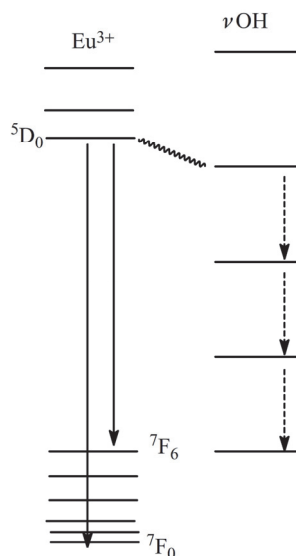
Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela A3: Tempos de vida obtidos pelo ajuste das curvas de decaimento do estado ⁵D₀ dos íons Eu³⁺ nos híbridos PMMA, PMMA-co-PHEMA e PHEMA com funções exponenciais de primeira (τ) e segunda ordens (τ_1 e τ_2).

	Função Exponencial de 1ª Ordem		Função Exponencial de 2ª Ordem		
	τ (ms)	R ²	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	R ²
PMMA	0,31	0,9999	0,10	0,32	0,9999
PMMA-co-PHEMA	0,30	0,9999	0,12	0,31	0,9999
PHEMA	0,26	0,9999	0,13	0,29	0,9999

Fonte: Autoria própria (2019)

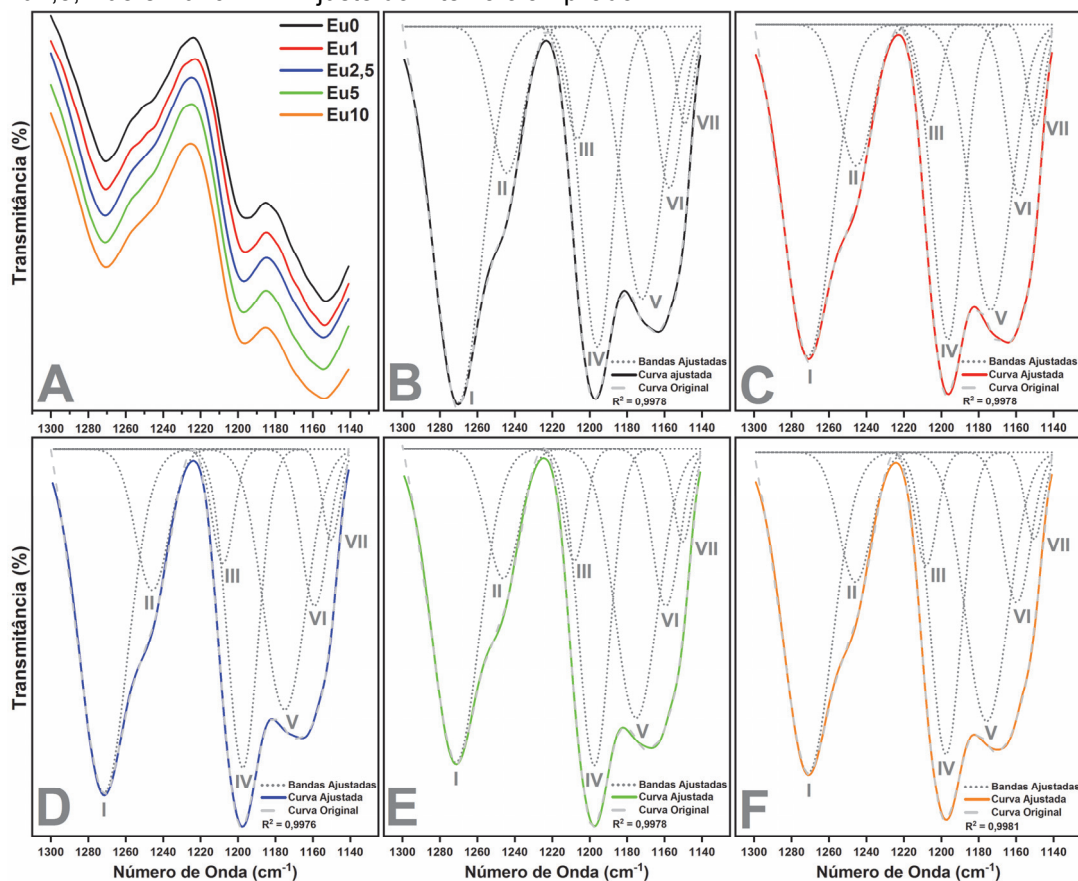
Figura A6: Representação do diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} e dos níveis vibracionais dos grupos —OH .



Fonte: Cotton [157]

A.2 – Dados não apresentados na seção 4.2: Elucidação do sítio de coordenação preferencial dos íons Eu^{3+} e dos efeitos da incorporação do dopante na matriz

Figura A7: A: Ampliação do intervalo entre 1300 e 1140 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. B-F: Ajuste do intervalo ampliado.



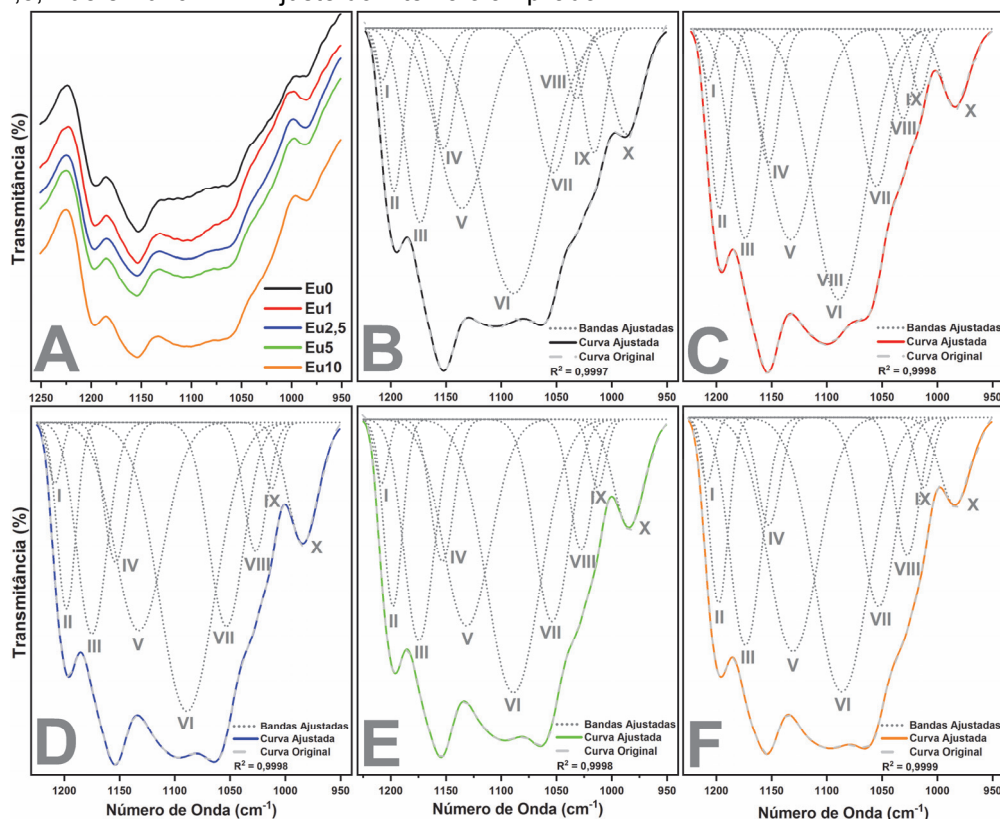
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A4: Parâmetros obtidos por meio do ajuste do intervalo entre 1300 e 1140 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

		Eu0	Eu1	Eu2,5	Eu5	Eu10
Banda I	Baricentro	1270 cm^{-1}	1271 cm^{-1}	1271 cm^{-1}	1271 cm^{-1}	1271 cm^{-1}
	Área	34,6 %	31,2 %	32,4 %	30,0 %	31,4 %
Banda II	Baricentro	1244 cm^{-1}	1245 cm^{-1}	1246 cm^{-1}	1246 cm^{-1}	1246 cm^{-1}
	Área	9,0 %	9,5 %	9,4 %	8,7 %	8,7 %
Banda III	Baricentro	1206 cm^{-1}	1207 cm^{-1}	1207 cm^{-1}	1208 cm^{-1}	1208 cm^{-1}
	Área	5,1 %	4,2 %	5,0 %	5,0 %	5,1 %
Banda IV	Baricentro	1196 cm^{-1}	1196 cm^{-1}	1197 cm^{-1}	1198 cm^{-1}	1198 cm^{-1}
	Área	19,7 %	19,2 %	19,5 %	20,1 %	19,0 %
Banda V	Baricentro	1172 cm^{-1}	1174 cm^{-1}	1175 cm^{-1}	1175 cm^{-1}	1176 cm^{-1}
	Área	20,9 %	23,7 %	22,2 %	23,9 %	23,8 %
Banda VI	Baricentro	1158 cm^{-1}	1158 cm^{-1}	1159 cm^{-1}	1159 cm^{-1}	1160 cm^{-1}
	Área	7,7 %	8,8 %	8,4 %	8,9 %	8,7 %
Banda VII	Baricentro	1150 cm^{-1}	1151 cm^{-1}	1150 cm^{-1}	1150 cm^{-1}	1151 cm^{-1}
	Área	3,0 %	3,4 %	3,1 %	3,4 %	3,2 %

Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A8: A: Ampliação do intervalo entre 1250 e 950 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10. B-F: Ajuste do intervalo ampliado.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A5: Parâmetros obtidos por meio do ajuste do intervalo entre 1250 e 950 cm^{-1} nos espectros de FTIR das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

		Eu0	Eu1	Eu2,5	Eu5	Eu10
Banda I	Baricentro	1208 cm^{-1}	1207 cm^{-1}	1208 cm^{-1}	1208 cm^{-1}	1208 cm^{-1}
	Área	1,3 %	1,3 %	1,4 %	1,5 %	1,6 %
Banda II	Baricentro	1197 cm^{-1}	1197 cm^{-1}	1198 cm^{-1}	1198 cm^{-1}	1198 cm^{-1}
	Área	5,9 %	6,8 %	6,3 %	6,5 %	6,5 %
Banda III	Baricentro	1173 cm^{-1}	1174 cm^{-1}	1175 cm^{-1}	1174 cm^{-1}	1174 cm^{-1}
	Área	11,6 %	13,1 %	11,6 %	12,5 %	13,1 %
Banda IV	Baricentro	1152 cm^{-1}	1153 cm^{-1}	1154 cm^{-1}	1153 cm^{-1}	1152 cm^{-1}
	Área	5,4 %	6,3 %	6,0 %	6,2 %	4,5 %
Banda V	Baricentro	1136 cm^{-1}	1133 cm^{-1}	1132 cm^{-1}	1131 cm^{-1}	1131 cm^{-1}
	Área	17,4 %	21,4 %	18,4 %	18,5 %	21,7 %
Banda VI	Baricentro	1089 cm^{-1}	1089 cm^{-1}	1089 cm^{-1}	1089 cm^{-1}	1086 cm^{-1}
	Área	34,3 %	30,4 %	29,3 %	27,7 %	27,3 %
Banda VII	Baricentro	1053 cm^{-1}	1055 cm^{-1}	1053 cm^{-1}	1054 cm^{-1}	1053 cm^{-1}
	Área	9,6 %	10,1 %	13,0 %	13,2 %	12,1 %
Banda VIII	Baricentro	1032 cm^{-1}	1031 cm^{-1}	1027 cm^{-1}	1028 cm^{-1}	1027 cm^{-1}
	Área	2,5 %	3,8 %	5,4 %	5,6 %	6,2 %
Banda IX	Baricentro	1016 cm^{-1}	1016 cm^{-1}	1012 cm^{-1}	1013 cm^{-1}	1012 cm^{-1}
	Área	5,6 %	2,2 %	1,9 %	2,1 %	2,2 %
Banda X	Baricentro	987 cm^{-1}	984 cm^{-1}	984 cm^{-1}	985 cm^{-1}	984 cm^{-1}
	Área	6,4 %	4,6 %	6,7 %	6,2 %	4,8 %

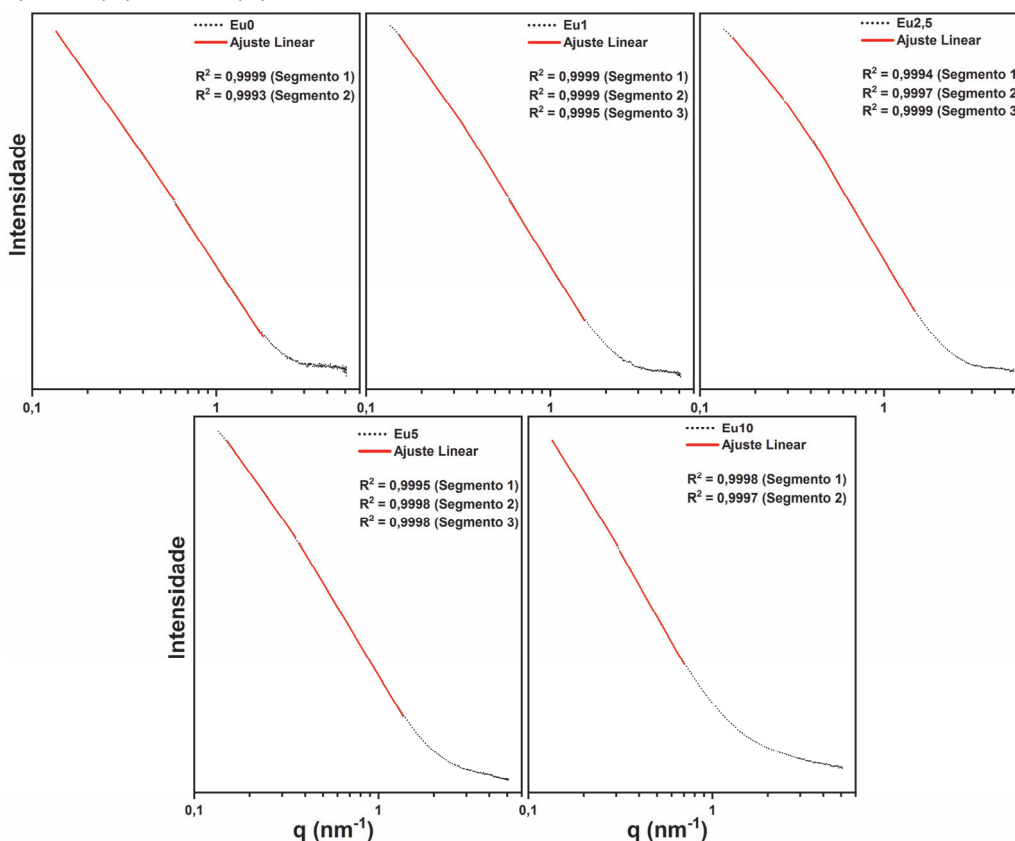
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A6: Parâmetros obtidos por meio da análise das curvas TG e do ajuste do intervalo entre 150 e 700 °C das curvas DTG das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

		Eu0	Eu1	Eu2,5	Eu5	Eu10
1° Evento	$T_{m\acute{a}x}$	33 °C	37 °C	34 °C	41 °C	35 °C
	$\%M_D$	2,5 %	3,1 %	3,7 %	4,1 %	6,3 %
2° Evento	$T_{m\acute{a}x}$	326 °C	318 °C	298 °C	306 °C	321 °C
	$\%M_D$	5,8 %	12,8 %	5,4 %	7,8 %	10,0 %
3° Evento	$T_{m\acute{a}x}$	359 °C	357 °C	360 °C	348 °C	374 °C
	$\%M_D$	37,3 %	24,8 %	34,6 %	19,9 %	18,0 %
4° Evento	$T_{m\acute{a}x}$	418 °C	409 °C	407 °C	400 °C	402 °C
	$\%M_D$	15,1 %	20,1 %	16,4 %	27,5 %	22,0 %
5° Evento	$T_{m\acute{a}x}$	479 °C	475 °C	485 °C	484 °C	483 °C
	$\%M_D$	11,7 %	8,5 %	10,8 %	9,9 %	9,3 %
6° Evento	$T_{m\acute{a}x}$	568 °C	538 °C	570 °C	557 °C	534 °C
	$\%M_D$	1,5 %	3,5 %	1,2 %	2,2 %	2,2 %
Resíduo à 800 °C		26,1 %	27,2 %	27,9 %	28,6 %	32,2 %

Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A9: Ajustes lineares da região de Porod das curvas de SAXS das amostras Eu0 (A), Eu1 (B), Eu2,5 (C), Eu5 (D) e Eu10 (E).



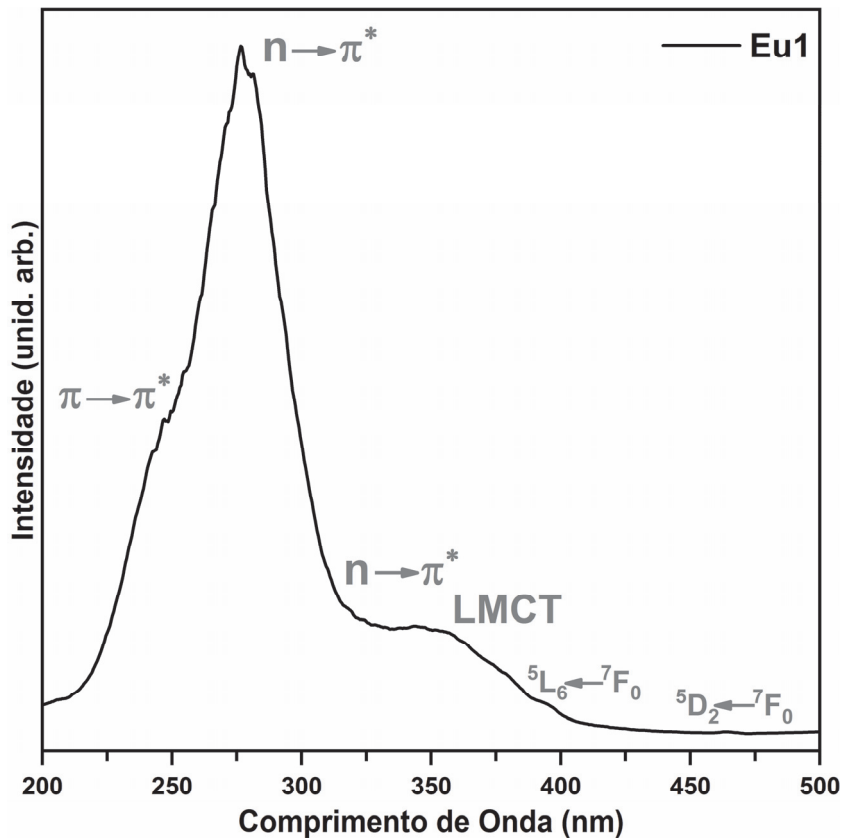
Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela A7: Parâmetros extraídos da região de Porod das curvas de SAXS das amostras Eu0, Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10.

	Região de Porod					
	Segmento 1		Segmento 2		Segmento 3	
	q (nm ⁻¹)	d _f	q (nm ⁻¹)	d _f	q (nm ⁻¹)	d _f
Eu0	0,13 – 0,33	3,34	0,33 – 0,59	3,34	0,60 – 1,79	3,56
Eu1	0,15 – 0,33	3,30	0,33 – 0,59	3,70	0,60 – 1,53	3,76
Eu2,5	0,15 – 0,28	2,69	0,29 – 0,40	3,20	0,41 – 1,47	3,72
Eu5	0,15 – 0,35	3,12	0,37 – 0,70	3,72	0,70 – 1,36	3,70
Eu10	0,13 – 0,30	2,95	0,31 – 0,70	3,22	---	---

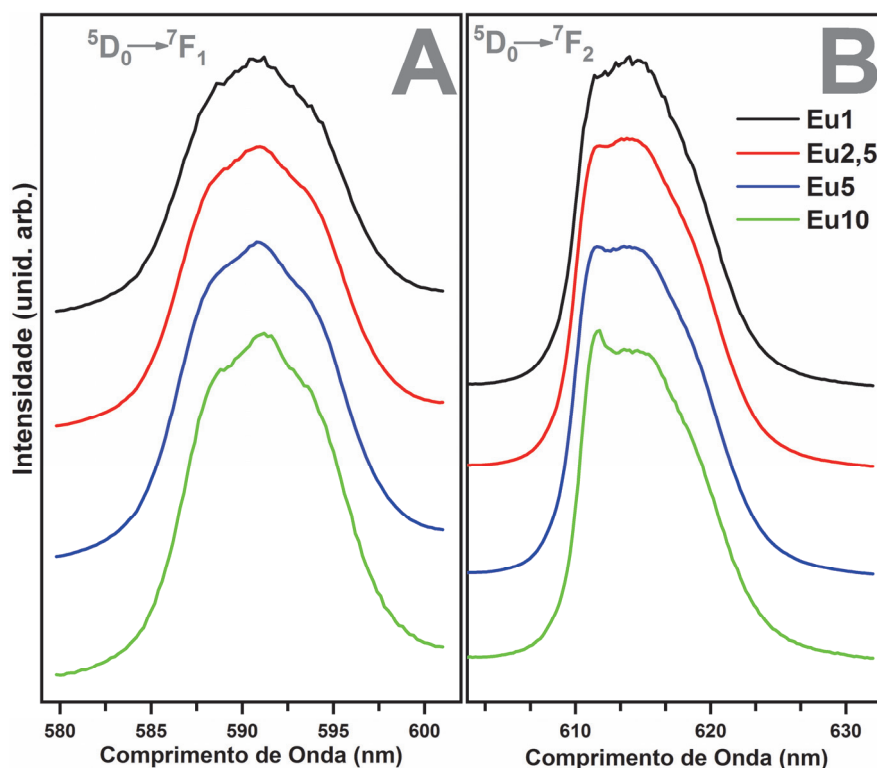
Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A10: Espectro de excitação da amostra Eu1 obtida em um espectrofluorímetro ISS-PC1 e aoresentado no intervalo entre 200 e 500 nm.



Fonte: Autoria própria (2019)

Figura A11: Ampliação dos intervalos em que ocorrem as bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (A) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (B) nos espectros de emissão das amostras Eu1, Eu0,25, Eu5 e Eu10.



Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela A8: Tempos de vida ajustados nas curvas de decaimento do estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} nos híbridos Eu1, Eu2,5, Eu5 e Eu10 com funções exponenciais de primeira (τ) e segunda ordens (τ_1 e τ_2).

	Função Exponencial de 1ª Ordem		Função Exponencial de 2ª Ordem		
	τ	R^2	τ_1	τ_2	R^2
Eu1	0,30 ms	0,9989	0,09 ms	0,34 ms	0,9999
Eu2,5	0,32 ms	0,9993	0,12 ms	0,36 ms	0,9999
Eu5	0,30 ms	0,9988	0,18 ms	0,42 ms	0,9998
Eu10	0,26 ms	0,9989	0,07 ms	0,29 ms	0,9998

Fonte: Autoria Própria (2019)

A.3 – Dados não apresentados na seção 4.3: Influência do conteúdo polimérico sobre a estrutura e a luminescência de materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano-PMMA

Tabela A9: Baricentro (cm^{-1}) e contribuição percentual (%) das componentes que constituem a banda de grupos C=O nas amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

		PMMA0,25	PMMA1	PMMA2	PMMA4	PMMA8
Comp. 1	Centro	1811 cm^{-1}	1800 cm^{-1}	1810 cm^{-1}	1815 cm^{-1}	1801 cm^{-1}
	Área	10,3 %	11,7 %	12,5 %	10,5 %	13,5 %
Comp. 2	Centro	1753 cm^{-1}	1754 cm^{-1}	1752 cm^{-1}	1764 cm^{-1}	1763 cm^{-1}
	Área	25,7 %	19,5 %	31,0 %	21,1 %	13,8 %
Comp. 3	Centro	1729 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	1731 cm^{-1}
	Área	48,6 %	52,4 %	44,6 %	60,7 %	66,6 %
Comp. 4	Centro	1705 cm^{-1}	1706 cm^{-1}	1704 cm^{-1}	1701 cm^{-1}	1702 cm^{-1}
	Área	15,4 %	16,4 %	12,0 %	7,7 %	6,1 %

Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A10: Baricentro (cm^{-1}) e percentual (%) das componentes que constituem o conjunto de bandas das fases inorgânicas das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

		PMMA0,25	PMMA1	PMMA2	PMMA4	PMMA8
Comp. 1	Centro	1203 cm^{-1}	1199 cm^{-1}	1199 cm^{-1}	1196 cm^{-1}	1196 cm^{-1}
	Área	5,3 %	8,1 %	9,0 %	12,7 %	14,0 %
Comp. 2	Centro	1182 cm^{-1}	1176 cm^{-1}	1173 cm^{-1}	1174 cm^{-1}	1173 cm^{-1}
	Área	5,7 %	8,3 %	12,4 %	9,9 %	11,8 %
Comp. 3	Centro	1162 cm^{-1}	1155 cm^{-1}	1152 cm^{-1}	1151 cm^{-1}	1150 cm^{-1}
	Área	11,6 %	9,2 %	9,8 %	22,6 %	23,4 %
Comp. 4	Centro	1122 cm^{-1}	1123 cm^{-1}	1125 cm^{-1}	1124 cm^{-1}	1129 cm^{-1}
	Área	33,2 %	33,6 %	23,2 %	15,2 %	14,6 %
Comp. 5	Centro	1091 cm^{-1}	1087 cm^{-1}	1086 cm^{-1}	1090 cm^{-1}	1092 cm^{-1}
	Área	10,0 %	14,1 %	19,2 %	13,6 %	15,1 %
Comp. 6	Centro	1061 cm^{-1}	1058 cm^{-1}	1058 cm^{-1}	1060 cm^{-1}	1060 cm^{-1}
	Área	21,7 %	15,3 %	9,9 %	13,6 %	8,0 %
Comp. 7	Centro	1023 cm^{-1}	1026 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	1028 cm^{-1}	1030 cm^{-1}
	Área	10,2 %	7,3 %	10,9 %	11,6 %	3,7 %
Comp. 8	Centro	981 cm^{-1}	983 cm^{-1}	985 cm^{-1}	988 cm^{-1}	988 cm^{-1}
	Área	2,2 %	3,9 %	4,1 %	5,5 %	5,8 %
Comp. 9	Centro	-----	-----	967 cm^{-1}	966 cm^{-1}	966 cm^{-1}
	Área	-----	-----	1,5 %	3,4 %	3,6 %

Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A11: Graus de condensação (C_d) e percentuais das unidades estruturais T^1 , T^2 e T^3 na fase inorgânica das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

	T^1	T^2	T^3	C_d (%)
PMMA0,25	12,8 %	52,1 %	35,1 %	74,1 %
PMMA1	23,7 %	45,2 %	31,1 %	69,1 %
PMMA2	15,2 %	60,5 %	24,3 %	69,7 %
PMMA4	27,4 %	49,6 %	23,0 %	65,2 %
PMMA8	28,1 %	54,4 %	17,6 %	63,2 %

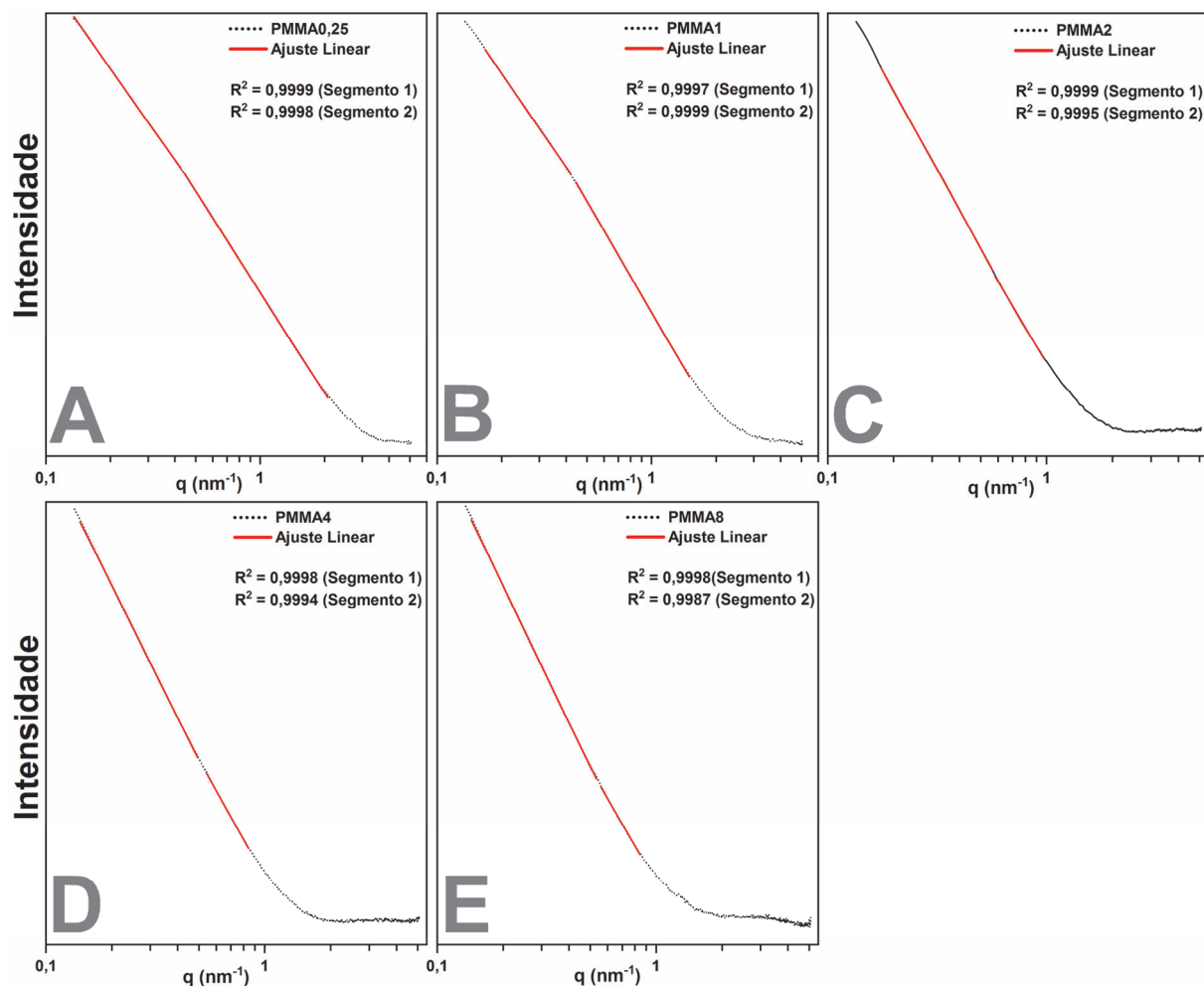
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A12: Temperatura Máxima ($T_{máx}$) e Percentual de Massa Decomposta ($\%M_d$) em cada evento térmico das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

		PMMA0,25	PMMA1	PMMA2	PMMA4	PMMA8
Evento 1	$T_{máx}$	22,5 °C	33,5 °C	22,3 °C	26,3 °C	24,2 °C
	$\%M_d$	4,5 %	4,8 %	3,0 %	0,7 %	0,8 %
Evento 2	$T_{máx}$	---	---	---	---	265 °C
	$\%M_d$	---	---	---	---	2,4 %
Evento 3	$T_{máx}$	279 °C	304 °C	300 °C	290 °C	290 °C
	$\%M_d$	2,0 %	3,8 %	4,1 %	8,7 %	16,6 %
Evento 4	$T_{máx}$	332 °C	328 °C	330 °C	317 °C	323 °C
	$\%M_d$	12,9 %	12,5 %	10,3 %	8,0 %	2,2 %
Evento 5	$T_{máx}$	376 °C	357 °C	363 °C	355 °C	359 °C
	$\%M_d$	4,5 %	22,7 %	34,9 %	51,6 %	63,4 %
Evento 6	$T_{máx}$	416 °C	404 °C	406 °C	411 °C	---
	$\%M_d$	22,0 %	19,7 %	17,1 %	8,7 %	---
Evento 7	$T_{máx}$	485 °C	457 °C	455 °C	454 °C	483 °C
	$\%M_d$	13,3 %	8,8 %	7,5 %	6,4 %	2,5 %
Evento 8	$T_{máx}$	559 °C	533 °C	526 °C	531 °C	551 °C
	$\%M_d$	4,5 %	4,3 %	3,1 %	2,1 %	1,9 %
Resíduo à 800 °C		36,3 %	23,4 %	20,0 %	13,8 %	10,2 %

Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A12: Ajustes lineares da região de Porod das curvas de SAXS das amostras PMMA0,25 (A), PMMA1 (B), PMMA2 (C), PMMA4 (D) e PMMA8 (E).



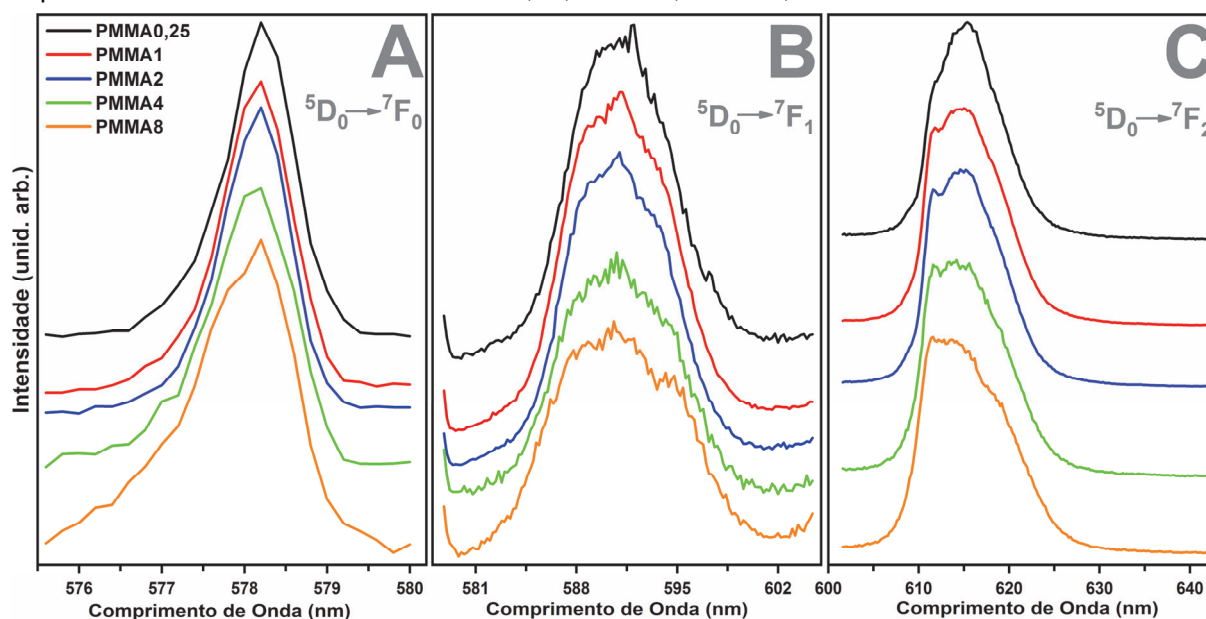
Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela A13: Parâmetros extraídos das regiões de Porod e de Bragg das curvas de SAXS das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

	Região de Porod				Região De Bragg	
	Segmento 1		Segmento 2		$q_{m\acute{a}x}$ (nm ⁻¹)	d_m (Å°)
	q (nm ⁻¹)	d_f	q (nm ⁻¹)	d_f		
PMMA0,25	0,13 – 0,43	3,17	0,44 – 2,07	3,51	4,37	14,4
PMMA1	0,17 – 0,42	3,10	0,44 – 1,50	3,65	4,00	15,7
PMMA2	0,18 – 0,57	3,47	0,58 – 0,97	3,23	3,67	17,1
PMMA4	0,14 – 0,49	4,01	0,54 – 0,84	3,55	3,18	19,8
PMMA8	0,14 – 0,53	3,97	0,56 – 0,84	3,30	3,15	19,9

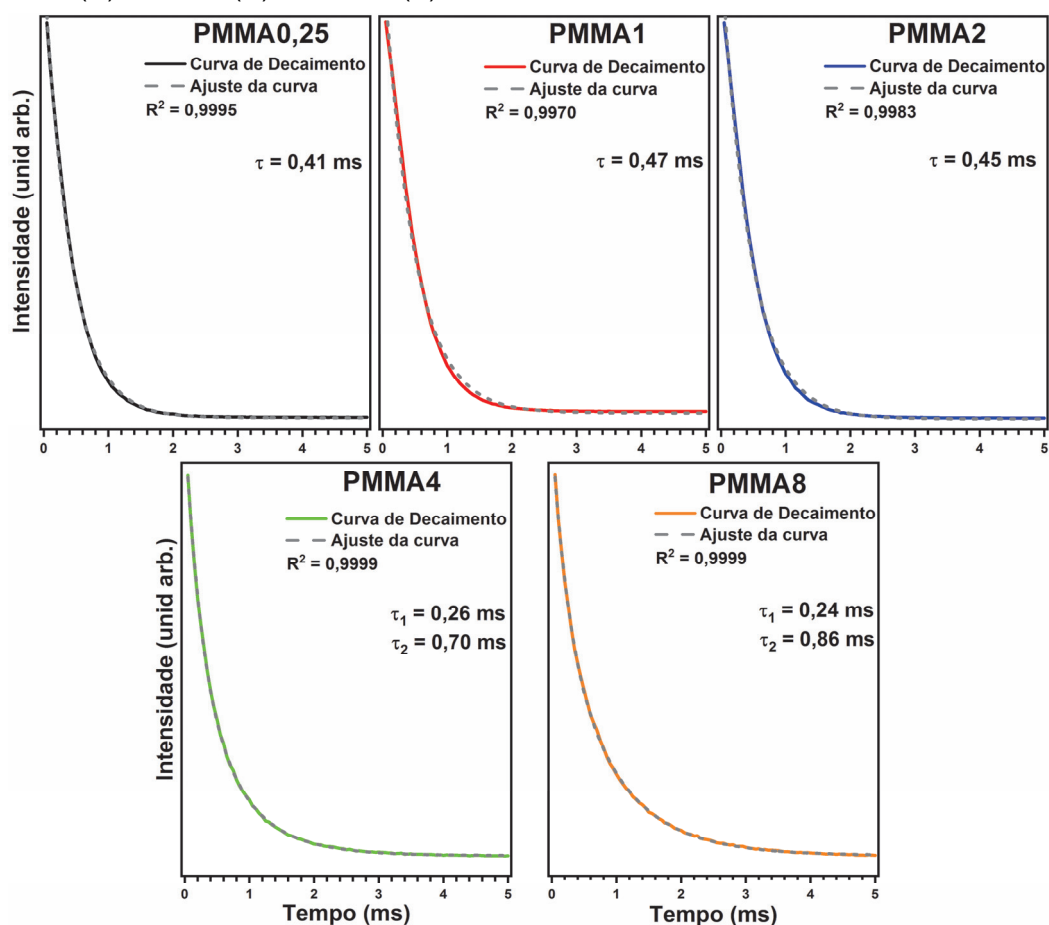
Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A13: Ampliação das bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (A) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (B) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (C) nos espectros de emissão dos híbridos PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A14: Ajustes das curvas de decaimento do estado 5D_0 das amostras PMMA0,25 (A), PMMA1 (B), PMMA2 (C), PMMA4 (D) e PMMA8 (E).



Fonte: Autoria Própria (2019)

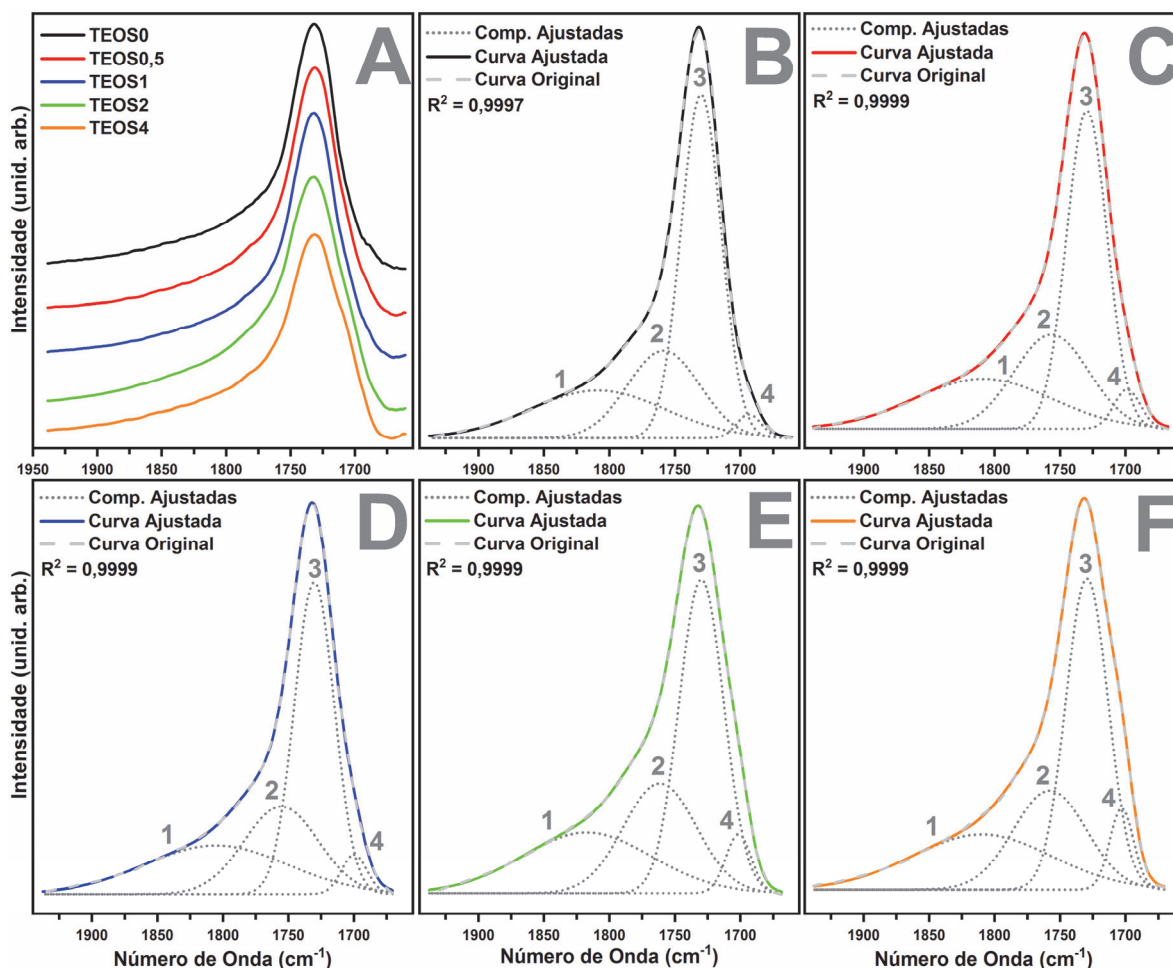
Tabela A14: Tempos de vida ajustados nas curvas de decaimento do estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} nos híbridos PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8 com funções exponenciais de primeira (τ) e segunda ordens (τ_1 e τ_2).

	Função de 1ª Ordem			Função de 2ª Ordem		
	τ	R^2		τ_1	τ_2	R^2
PMMA0,25	0,41 ms	0,9995	PMMA4	0,26 ms	0,70 ms	0,9999
PMMA1	0,47 ms	0,9970	PMMA8	0,24 ms	0,86 ms	0,9999
PMMA2	0,45 ms	0,9983				

Fonte: Autoria Própria (2019)

A.4 – Dados não apresentados na seção 4.4: Influência da composição e do conteúdo inorgânico sobre a estrutura e a luminescência de híbridos Eu^{3+} : siloxano–PMMA

Figura A15: A: Ampliação do intervalo entre 1780 e 1680 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4. B-F: Ajuste do intervalo ampliado.



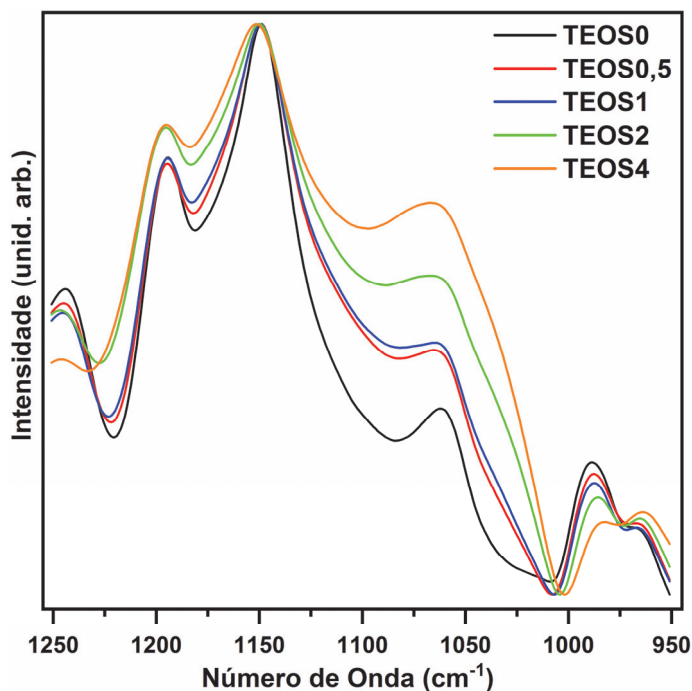
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A15: Baricentro (cm^{-1}) e contribuição percentual (%) das componentes que constituem a região das bandas associadas a grupos Si–O–Si nas amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4.

		TEOS0	TEOS0,5	TEOS1	TEOS2	TEOS4
Banda 1	Centro	1197 cm^{-1}	1198 cm^{-1}	1197 cm^{-1}	1200 cm^{-1}	1196 cm^{-1}
	Área	14,4 %	10,7 %	11,8 %	11,4 %	15,7 %
Banda 2	Centro	1172 cm^{-1}	1173 cm^{-1}	1173 cm^{-1}	1172 cm^{-1}	1174 cm^{-1}
	Área	13,8 %	14,3 %	12,4 %	15,4 %	2,3 %
Banda 3	Centro	1149 cm^{-1}	1149 cm^{-1}	1150 cm^{-1}	1149 cm^{-1}	1155 cm^{-1}
	Área	12,0 %	8,2 %	8,6 %	5,1 %	14,2 %
Banda 4	Centro	1140 cm^{-1}	1138 cm^{-1}	1137 cm^{-1}	1134 cm^{-1}	1124 cm^{-1}
	Área	30,9 %	27,9 %	30,0 %	32,6 %	32,7 %
Banda 5	Centro	1089 cm^{-1}	1093 cm^{-1}	1090 cm^{-1}	1081 cm^{-1}	1074 cm^{-1}
	Área	12,5 %	18,3 %	17,7 %	17,3 %	16,2 %
Banda 6	Centro	1060 cm^{-1}	1058 cm^{-1}	1057 cm^{-1}	1053 cm^{-1}	1050 cm^{-1}
	Área	7,1 %	11,0 %	10,4 %	9,6 %	9,3 %
Banda 7	Centro	1031 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	1030 cm^{-1}	1032 cm^{-1}	1031 cm^{-1}
	Área	0,4 %	2,0 %	2,5 %	3,0 %	4,0 %
Banda 8	Centro	-----	-----	-----	1019 cm^{-1}	1018 cm^{-1}
	Área	-----	-----	-----	1,0 %	1,2 %
Banda 9	Centro	988 cm^{-1}	989 cm^{-1}	989 cm^{-1}	987 cm^{-1}	986 cm^{-1}
	Área	6,1 %	4,0 %	3,6 %	2,1 %	1,1 %
Banda 10	Centro	967 cm^{-1}	967 cm^{-1}	967 cm^{-1}	966 cm^{-1}	964 cm^{-1}
	Área	2,8 %	3,6 %	3,0 %	2,5 %	3,3 %

Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura A16: Normalização do intervalo espectral em que ocorrem as bandas associadas a grupos Si–O–Si ($1250\text{--}950\text{cm}^{-1}$) das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A16: Temperatura Máxima ($T_{m\acute{a}x}$) e Percentual de Massa Decomposta ($\%M_D$) em cada evento térmico das amostras PMMA0,25, PMMA1, PMMA2, PMMA4 e PMMA8.

		TEOS0	TEOS0,5	TEOS1	TEOS2	TEOS4
Evento 1	$T_{m\acute{a}x}$	24,4 °C	21,0 °C	26,7 °C	27,0 °C	24,8 °C
	$\%M_D$	1,5 %	1,5 %	1,9 %	1,9 %	3,0 %
Evento 2	$T_{m\acute{a}x}$	257 °C	246 °C	253 °C	257 °C	252 °C
	$\%M_D$	1,4 %	2,1 %	1,1 %	1,2 %	0,2 %
Evento 3	$T_{m\acute{a}x}$	293 °C	297 °C	300 °C	294 °C	312 °C
	$\%M_D$	10,7 %	8,7 %	7,4 %	7,6 %	8,5 %
Evento 4	$T_{m\acute{a}x}$	345 °C	351 °C	350 °C	351 °C	365 °C
	$\%M_D$	17,1 %	13,0 %	11,4 %	15,3 %	13,3 %
Evento 5	$T_{m\acute{a}x}$	389 °C	392 °C	391 °C	394 °C	398 °C
	$\%M_D$	52,6 %	54,6 %	55,9 %	42,5 %	42,4 %
Evento 6	$T_{m\acute{a}x}$	408 °C	409 °C	409 °C	411 °C	462 °C
	$\%M_D$	7,1 %	4,3 %	2,9 %	3,8 %	2,4 %
Evento 7	$T_{m\acute{a}x}$	468 °C	481 °C	477 °C	470 °C	517 °C
	$\%M_D$	4,8 %	5,8 %	4,0 %	6,8 %	2,8 %
Evento 8	$T_{m\acute{a}x}$	526 °C	594 °C	558 °C	596 °C	609 °C
	$\%M_D$	1,8 %	0,4 %	1,4 %	0,9 %	1,1 %
Resíduo à 800 °C		3,0 %	9,6 %	14,0 %	20,0 %	26,3 %

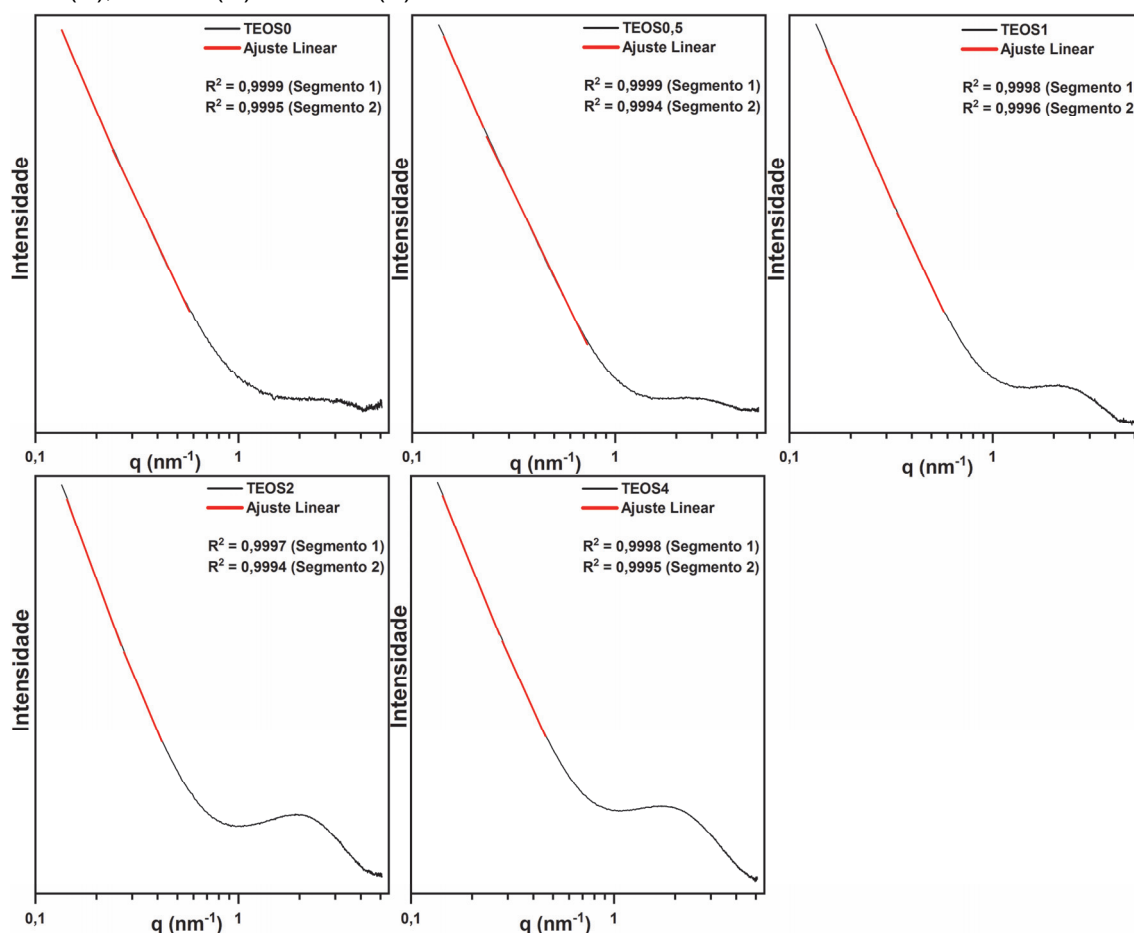
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A17: Parâmetros extraídos das regiões de Porod e de Bragg das curvas de SAXS das amostras TEOS0, TEOS0,5, TEOS1, TEOS2 e TEOS4.

	Região de Porod				Região De Bragg	
	Segmento 1		Segmento 2		$q_{máx}$ (nm ⁻¹)	d_m (A°)
	q (nm ⁻¹)	d_f	q (nm ⁻¹)	d_f		
TEOS0	0,13 – 0,24	4,18	0,24 – 0,57	3,78	2,23 nm ⁻¹	28,2 A°
TEOS0,5	0,14 – 0,22	3,97	0,23 – 0,73	3,57	2,23 nm ⁻¹	28,2 A°
TEOS1	0,15 – 0,33	3,92	0,33 – 0,57	3,58	2,08 nm ⁻¹	30,2 A°
TEOS2	0,14 – 0,26	4,02	0,27 – 0,42	3,53	1,91 nm ⁻¹	32,9 A°
TEOS4	0,14 – 0,27	4,00	0,28 – 0,46	3,62	1,72 nm ⁻¹	36,5 A°

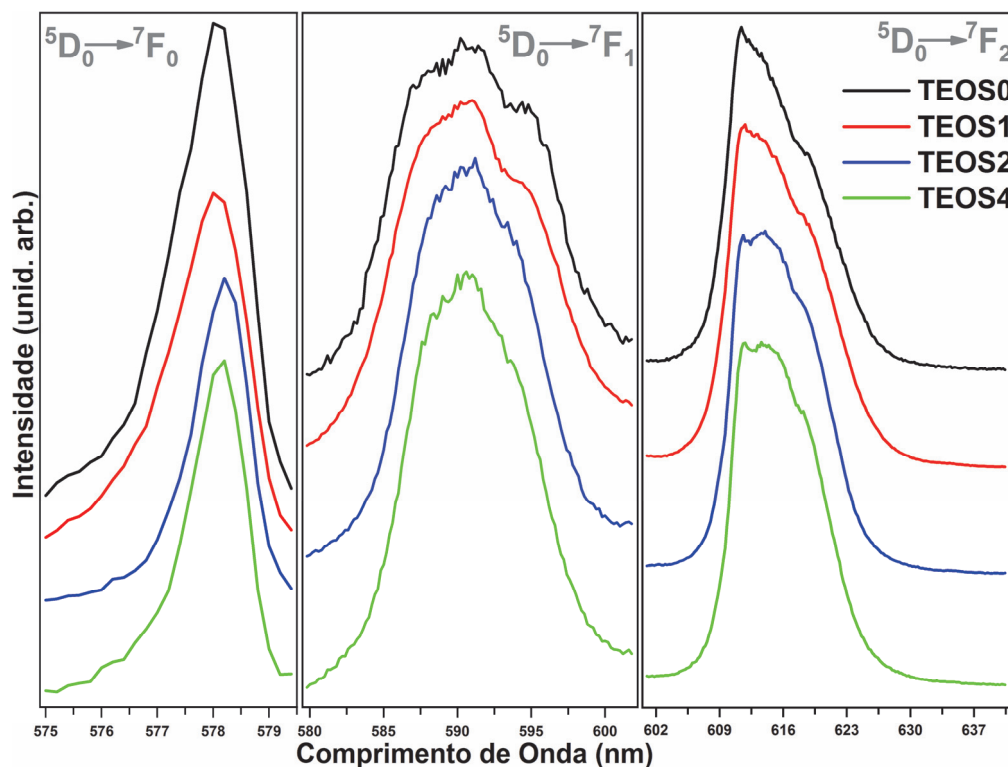
Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A17: Ajustes da região de Porod das curvas de SAXS das amostras TEOS0 (A), TEOS0,5 (B), TEOS1 (C), TEOS2 (D) e TEOS4 (E).



Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A18: Ampliação dos intervalos em que ocorrem as bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (A) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (B) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (C) nos espectros de emissão das amostras TEOS0, TEOS1, TEOS2 e TEOS4.



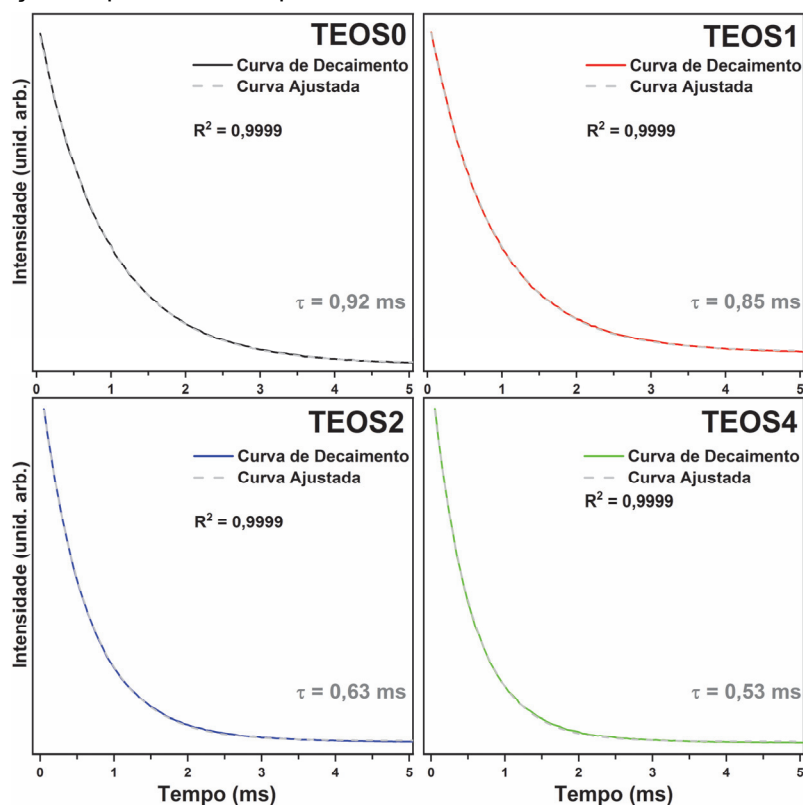
Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela A18: Tempos de vida obtidos a partir do ajuste das curvas de decaimento do estado 5D_0 das amostras TEOS0, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 com funções exponenciais de primeira ordem (τ) e a partir do ajuste linear de segmentos das curvas logarítmicas (\ln da intensidade no eixo-y)

	Função de 1ª Ordem		Ajuste Linear			
	τ	R^2	τ_1	τ_2	R^2_1	R^2_2
TEOS0	0,92	0,9999	0,95	1,09	0,9997	0,9980
TEOS1	0,85	0,9999	0,87	1,00	0,9997	0,9981
TEOS2	0,63	0,9999	0,64	0,72	0,9998	0,9978
TEOS4	0,53	0,9999	0,53	0,59	0,9998	0,9990

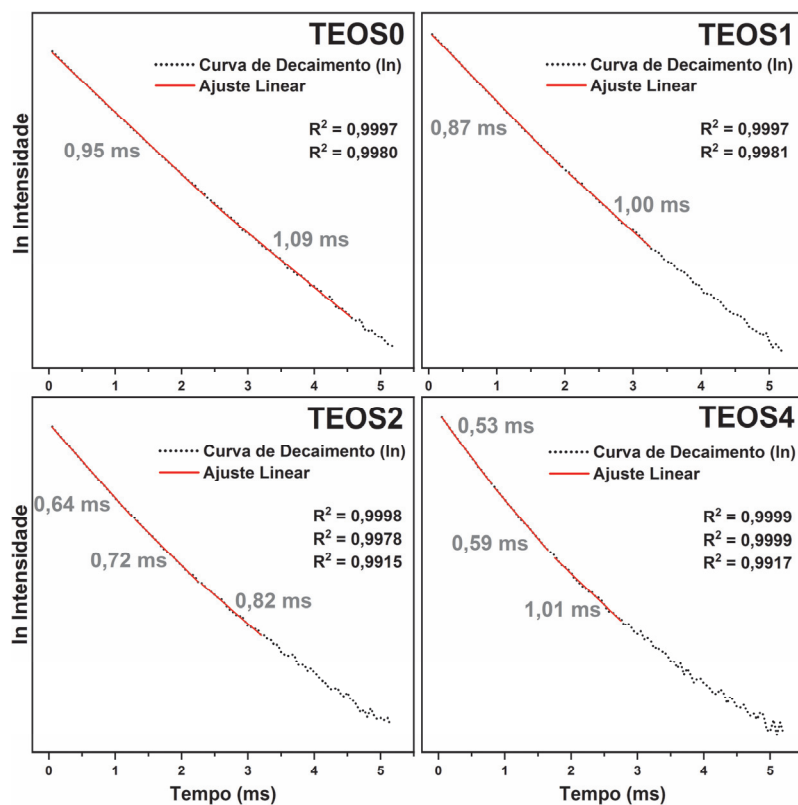
Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A19: Ajustes das curvas de decaimento do estado 5D_0 das amostras TEOS0, TEOS1, TEOS2 e TEOS4 com funções exponenciais de primeira ordem.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura A20: Ajustes lineares das curvas de decaimento do estado 5D_0 (em escala logarítmica – ln) das amostras TEOS0, TEOS1, TEOS2 e TEOS4.



Fonte: Autoria Própria (2019)

APÊNDICE B:

**CÁLCULO DE PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS
A PARTIR DE ESPECTROS DE EMISSÃO**

Para subsidiar as discussões sobre a luminescência dos materiais híbridos Eu^{3+} :siloxano–polimetacrilato, calculou-se um conjunto de parâmetros associados as propriedades dos íons Eu^{3+} nas amostras. Esses parâmetros espectroscópicos são complementares à interpretação dos espectros pelo posicionamento e pelas áreas das bandas das transições, de modo que possibilitam análises mais consistentes desses resultados.

Neste contexto, o Apêndice B apresenta o método de cálculo dos parâmetros espectroscópicos utilizados na discussão dos resultados de fotoluminescência, com ênfase nas informações que cada parâmetro pode fornecer sobre as propriedades luminescentes dos íons Eu^{3+} .

B.1 – Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad})

O parâmetro A_{rad} , representado pelo Coeficiente de Einstein para Emissão Espontânea, é definido como a probabilidade de emissão espontânea de fótons, por unidade de tempo, a partir de um estado excitado (emissor) para um estado de menor energia (acceptor) [200].

A Equação B1 mostra que A_{rad} e a intensidade da emissão (I) são diretamente proporcionais [54], de modo que o valor desse parâmetro pode ser utilizado para comparar a intensidade da luminescência de materiais nos quais as outras variáveis (ν e $N(^5D_0)$) possam ser consideradas constantes.

$$I = h \cdot c \cdot \nu \cdot A_{rad} \cdot N(^5D_0) \quad (\text{Eq. B1})$$

I = Intensidade da emissão dos íons Eu^{3+}

h = Constante de Planck ($h = 6,6260 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)

c = Velocidade da Luz no Vácuo ($c = 2,9979 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$)

ν = Energia envolvida na transição analisada (cm^{-1})

$A_{0 \rightarrow J}$ = Taxa de Emissão Radiativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (s^{-1})

$N(^5D_0)$ = População do Estado Emissor 5D_0

Em sistemas contendo íons Eu^{3+} , o valor de A_{rad} de um estado emissor representa, geralmente, a probabilidade de emissão para mais de um estado acceptor devido à presença de um grande número de estados localizados em “posições energéticas” próximas. As principais emissões desses íons ocorrem por meio das

transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) e, portanto, A_{rad} reflete a soma das Taxas de Emissão Radiativa para cada uma das transições ($A_{0 \rightarrow J}$), como demonstrado na Equação B2.

$$A_{rad} = \sum_{J=0}^6 A_{0 \rightarrow J} \quad (\text{Eq. B2})$$

A_{rad} = Taxa de Emissão Radiativa a partir do Estado Emissor 5D_0

$A_{0 \rightarrow J}$ = Taxa de Emissão Radiativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$)

A Equação B2 demonstra que o cálculo de A_{rad} requer a determinação dos $A_{0 \rightarrow J}$ de cada transição que parte do estado 5D_0 . Este cálculo pode ser realizado utilizando a Equação B3, que relaciona $A_{0 \rightarrow J}$ com as forças dos dipolos magnético (D_{MD}) e elétrico (D_{ED}) envolvidos em uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ [151,200].

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{64\pi^4 \cdot v_{0 \rightarrow J}^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD} \right] \quad (\text{Eq. B3})$$

π = Constante Matemática ($\pi = 3,1417$)

$v_{0 \rightarrow J}$ = Energia do Baricentro da Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) (cm^{-1})

h = Constante de Planck ($h = 6,6260 \times 10^{-27} \text{ g.cm}^2.\text{s}^{-1}$)

J = Número Quântico do Momento Angular Total do Estado 5D_0

n = Índice de Refração da Amostra (\cong Índice de Refração da Matriz)

D_{ED} = Força do Mecanismo de Dipolo Elétrico Forçado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$

D_{MD} = Força do Mecanismo de Dipolo Magnético na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$

A Equação B3 pode ser utilizada no estudo de sistemas contendo Eu^{3+} porque a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e o valor de D_{MD} para esta transição ($9,6 \cdot 10^{-42} \text{ esu}^2.\text{cm}^2$ [158]) já foi determinado por métodos teóricos. Desse modo, a determinação do $A_{0 \rightarrow 1}$ não é inviabilizada pela inexistência de funções de onda que possibilitem o cálculo preciso de D_{ED} , tendo em vista que essa variável é nula na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Com o cálculo de $A_{0 \rightarrow 1}$, os valores dos demais $A_{0 \rightarrow J}$ foram obtidos considerando a proporcionalidade direta entre a intensidade de uma transição e a área sob a banda que a representa no espectro de emissão. Essa consideração é expressa na Equação B4, que resulta na Equação B5 quando normalizada pelos valores correspondentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$:

$$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) \propto S(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) \quad (\text{Eq. B4})$$

$$\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} = \frac{S(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{S(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \quad (\text{Eq. B5})$$

A partir da Equação B5, obtém-se a Equação B6 que possibilita o cálculo do $A_{0 \rightarrow J}$ de qualquer transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a partir dos valores de $A_{0 \rightarrow 1}$, das áreas sob as bandas das transições ($S(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)$ e $S(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$) e da energia do baricentro das bandas das transições ($\nu_{0 \rightarrow J}$ e $\nu_{0 \rightarrow 1}$) expressa em números de onda.

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \cdot \frac{S(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{S(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \cdot \frac{\nu_{0 \rightarrow 1}}{\nu_{0 \rightarrow J}} \quad (\text{Eq. B6})$$

A partir dos valores de $A_{0 \rightarrow J}$ obtidos por meio da Equação B6, calculou-se A_{rad} a partir do somatório expresso na Equação B2.

B.2 – Taxas de Separação ($\beta_{0 \rightarrow J}$)

Esse parâmetro, designado “*Branching Ratio*” [168], pode ser definido como a contribuição percentual de uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para a emissão total a partir do estado 5D_0 , de modo que as $\beta_{0 \rightarrow J}$ são particularmente úteis à comparação de materiais com perfis de emissão muito diferentes entre si.

O cálculo da $\beta_{0 \rightarrow J}$ das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ foi realizado por meio da Equação B7, em que este parâmetro é apresentado como a razão entre a taxa de emissão radiativa da transição ($A_{0 \rightarrow J}$) e a taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) [168,200].

$$\beta_{0 \rightarrow J} = \frac{A_{0 \rightarrow J}}{A_{rad}} \quad (\text{Eq. B7})$$

B.3 – Tempo de Vida Radiativo do Estado 5D_0 (τ_{rad})

Define-se o Tempo de Vida Radiativo (τ_{rad}) como o tempo necessário para que a intensidade das emissões que partem do estado 5D_0 decaia a $1/e$ ($e = 2,7183$) da intensidade inicial considerando apenas a ocorrência de processos radiativos [161]. τ_{rad} é um valor teórico, já que não é possível garantir a ocorrência exclusiva de decaimentos radiativos em um material real. Mesmo assim, τ_{rad} é importante para a

análise de materiais contendo Eu^{3+} e é comumente utilizado em comparações com os tempos de vida determinados experimentalmente (τ_{exp}).

O cálculo de τ_{rad} foi feito utilizando a Equação B8, em que este parâmetro é definido como o inverso de A_{rad} [151]. A relação inversamente proporcional entre esses parâmetros é explicada por A_{rad} representar a probabilidade de emissão a partir do estado $^5\text{D}_0$ e, desse modo, quanto menor as taxas das transições, maior o tempo requerido para que a intensidade de emissão a partir do estado $^5\text{D}_0$ decaia a $1/e$ da intensidade inicial.

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{rad}} \quad (\text{Eq. B8})$$

B.4 – Tempo de Vida do Estado $^5\text{D}_0$ (τ_{exp})

τ_{exp} é um parâmetro experimental obtido a partir das curvas de decaimento de emissão e definido como o tempo necessário para que a intensidade de emissão por meio das transições que partem do estado $^5\text{D}_0$ decaia a $1/e$ da intensidade inicial [161]. Diferentemente de τ_{rad} , o valor de τ_{exp} conjuga os processos de decaimento radiativos e não-radiativos, de modo que mecanismos de relaxação vibrônica e de transferência de energia têm influência direta sobre os valores de τ_{exp} [54].

A extração do valor de τ_{exp} das curvas de decaimento de emissão foi feita por meio do ajuste da curva com funções exponenciais de primeira ordem (Equação B9) e/ou segunda ordem (Equação B10) utilizando o software Origin 2018® [158–160].

$$y = A_1 \cdot e^{(-x/\tau)} + y_0 \quad (\text{Eq. B9})$$

$$y = A_1 \cdot e^{(-x/\tau_1)} + A_2 \cdot e^{(-x/\tau_2)} + y_0 \quad (\text{Eq. B10})$$

B.5 – Eficiência Quântica (q)

A razão entre os valores de τ_{exp} e τ_{rad} (Equação B11) foi calculada para definir a contribuição percentual dos mecanismos radiativos para os decaimentos do estado $^5\text{D}_0$. Esta razão, designada eficiência quântica (q), é comumente utilizada para análise de materiais contendo Eu^{3+} a fim de determinar a eficiência com que os processos de decaimento radiativos ocorrem e a influência dos mecanismos não-radiativos sobre o decaimento do estado $^5\text{D}_0$ [168].

$$q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (\text{Eq. B11})$$

B.6 – Taxa de Emissão Não-Radiativa (A_{nrad})

Mecanismos de decaimento não-radiativos podem ter grande influência sobre as propriedades luminescentes de materiais dopados com Eu^{3+} , pois sua ocorrência está diretamente relacionada com características do ambiente químico ao redor desses íons. Por essa razão, utilizou-se a Equação B12 para calcular o parâmetro A_{nrad} , que define a probabilidade de ocorrência de decaimentos não-radiativos a partir do estado $^5\text{D}_0$ [168,200]. Nota-se que a equação consiste na subtração dos processos radiativos ($1/\tau_{rad}$) da taxa de emissão total da amostra ($1/\tau_{exp}$), de modo que o resultado é a taxa de emissão decorrente apenas de processos não-radiativos.

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{Eq. B12})$$

B.7 – Números de moléculas de água (n_{H_2O}) e de hidroxilas (n_{OH}) na esfera de coordenação do Eu^{3+}

n_{H_2O} e n_{OH} são parâmetros importantes para análise de amostras em solução ou sólidos com quantidades apreciáveis de solventes em suas estruturas porque quando espécies químicas contendo hidroxilas estão coordenadas a íons Eu^{3+} pode ocorrer supressão dos processos radiativos por transferência de energia do Eu^{3+} para essas espécies [54,162–164].

A determinação dos parâmetros n_{H_2O} e n_{OH} foi feita utilizando as Equações B13 e B14, respectivamente. A Equação B13 foi proposta por Dias Filho e colaboradores [156] em adaptação à fórmula de Supkowski e Horrocks [182], que podia ser aplicada apenas a compostos dispersos em soluções aquosas. Por sua vez, a Equação B14 foi utilizada por Duarte e colaboradores [158] a partir de derivações do trabalho de Supkowski e Horrocks [182].

$$n_{H_2O} = 1,11 \left(\frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} - 0,31 \right) \quad (\text{Eq. B13})$$

$$n_{OH} = 2,27 \left(\frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} - 0,636 \right) \quad (\text{Eq. B14})$$

B.8 – Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6)

Os parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ ou 6), calculados com base na Teoria de Judd-Ofelt [165,166], descrevem a interação entre um cátion de lantanídeo e os ligantes em sua esfera de coordenação [201]. No caso do Eu^{3+} , o λ dos parâmetros é igual ao J do estado aceptor, de modo que Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 correspondem, respectivamente, às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$.

Ω_2 e Ω_4 são obtidos pelos espectros de emissão com maior frequência que o Ω_6 porque a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ tem intensidade baixa e ocorre na região do infravermelho, sendo de difícil detecção em muitos espectrofluorímetros. Assim, o Ω_6 é mais restrito aos trabalhos em que os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são obtidos por ajustes do espectro de absorção, como no caso de Driesen e colaboradores [88].

No presente trabalho, calculou-se Ω_2 e Ω_4 utilizando a Equação B15 [54], na qual os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt são obtidos a partir de constantes e de dados obtidos a partir dos espectros de emissão, sendo eles a energia do baricentro e a taxa de emissão radiativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ analisada.

$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}_{0 \rightarrow J}^3} \cdot \frac{9}{n(n^2+2)^2} \cdot \frac{1}{\langle ^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| ^7F_J \rangle^2} \cdot A_{0 \rightarrow J} \quad (\text{Eq. B15})$$

h = Constante de Planck ($h = 6,6260 \cdot 10^{-27} \text{ g.cm}^2.\text{s}^{-1}$)

e = Carga Elementar ($e = 4,8032 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{s}^{-1}$)

$\bar{\nu}_{0 \rightarrow J}$ = Energia do Baricentro da Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (cm^{-1})

n = Índice de Refração da Amostra

$\langle ^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| ^7F_J \rangle^2$ = Elemento de Matriz Reduzida da transição

$A_{0 \rightarrow J}$ = Taxa de Emissão Radiativa da Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$